

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Рудский Даниил Игоревич

**ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
ФЕРРОИКОВ LaMnO_3 , YMnO_3 , BiFeO_3**

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Вербенко Илья Александрович

Ростов-на-Дону – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЭФФЕКТЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДНЫХ ФЕРРОИКАХ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	14
1.1. Анализ современных методов определения нестехиометрических параметров	14
1.2. Особенности атомно-кристаллического строения и физических свойств оксидных ферроиков.....	17
1.3. Кристаллохимия и физические свойства двойных оксидов ABO_3 с $A = La$, Y , Bi	26
1.4. Кристаллохимия и физические свойства двойных оксидов ABO_3 с $A = La$, Y , Bi).....	27
1.4.1. Анализ соединений системы $BiBO_3$	28
1.4.2. Анализ оксидов системы $LaBO_3$	32
1.4.3. Анализ оксидов системы YBO_3	34
1.5 Разработка методов определения нестехиометрических параметров для перовскитов, содержащих d -элементы в качестве катионов с переменной валентностью	38
ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ	41
2.1. Методологические аспекты выбора составов, прекурсоров и синтеза оксидных ферроиков.....	41
2.2. Особенности технологических регламентов синтеза оксидных ферроиков	42
2.3. Синтез $LaMnO_3$ разными методами	44
2.4. Методы характеристики образцов.....	53
2.5. Теоретический расчет среднего параметра перовскитовой ячейки в зависимости от параметров нестехиометрии	56
ГЛАВА 3. МАНГАНИТ ЛАНТАНА $LaMnO_3$	61

3.1. Особенности <i>in situ</i> синтеза LaMnO_3 методом сорбции, совместного осаждения и из золь-гельсмесей	61
3.2. Синтез LaMnO_3 из прекурсоров, приготовленных в мокрыми методами...	64
3.3. Влияние нестехиометрии манганита лантана на валентное состояние ионов марганца	70
3.4. Приготовление и характеристика нетехиометрического LaMnO_3	75
3.4.1. Изменения стехиометрии LaMnO_3	76
3.4.2. Расчет нестехиометрических коэффициентов y и x для перовскитовых соединений $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y \text{O}_3$	81
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$	86
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА.....	102
5.1. Структурные особенности нестехиометрического феррита висмута...	102
5.2. Высокотемпературные фазовые переходы в феррите висмута.....	108
5.3. Радиопоглощающие и радиоизлучающие свойства нестехиометрического феррита висмута	111
5.4. Особенности структуры, радиоизлучающих и радиопоглощающих свойств механоактивированной и немеханоактивированной керамики BiFeO_3	118
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ИТТРИЯ	125
6.1. Структурные особенности нестехиометрического манганита иттрия....	125
6.2. Магнитные свойства нестехиометрического манганита иттрия	130
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	132
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	134
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Развитие микро- и наноэлектроники нового поколения требует создания многофункциональных материалов с заданным комплексом свойств: управляемой электропроводностью, ферро- и антиферромагнетизмом, сегнетоэлектричеством, а также их сочетанием в мультиферроиках. Хорошо известно, что функциональные свойства сложнооксидных перовскитов и родственных структур критически зависят от катионной и кислородной нестехиометрии. Отклонение от стехиометрического состава непосредственно влияет, например, на деформационные параметры порядка и температуру ян-теллеровского перехода (T_{JT}), температуры и характер магнитных и сегнетоэлектрических фазовых превращений, валентные состояния переходных d -элементов, в частности, пар Mn^{3+}/Mn^{4+} , Fe^{3+}/Fe^{4+} и процессы зарядового переноса. Существующие аналитические и спектроскопические методы контроля нестехиометрии трудоемки и не всегда позволяют отдельно и экспрессно определять катионные вакансии и соотношения разновалентных ионов. Необходима разработка комплексных расчетно-теоретических и рентгендифракционных подходов, включая анализ гомологических пар рентгендифракционных отражений, кристаллографическое моделирование нестехиометрических эффектов, обсуждаемых на основе понятий об упругой кристаллической решетке и теории перколяции, для прецизионной аттестации дефектных перовскитов и родственных структур. Исследования природы нестехиометрии, дефектообразования и фазовых превращений в указанных структурах опираются на фундаментальные результаты отечественных и зарубежных ученых. Базовые представления о влиянии нестехиометрии и точечных дефектов на реальную кристаллическую структуру заложены в трудах [1, 2]. Механизмы упорядочения анионных вакансий с образованием плоскостей кристаллографического сдвига детально изучены методами электронной микроскопии высокого разрешения в работах [3, 4]. Впервые

взаимосвязь магнитного упорядочения и соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, при гетеровалентном замещении в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, была описана в [5], а также теоретически развита в [6]. Закономерности ян-теллеровских искажений, спинового и орбитального упорядочения в чистых и допированных манганитах исследованы в работах [7-9], для систем типа $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$. В [10] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено определение степеней окисления марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ по спектрам $\text{Mn}2p$ и $\text{Mn}3s$. Химическими методами титрования и йодометрией проведено количественное определение кислородной нестехиометрии и доли ионов Mn^{4+} в [8, 11, 12]. Термодинамика дефектов и кислородный обмен в родственных перовскитах исследованы в работах [13-15]. Модели межатомных деформаций и расчет параметров решетки на основе теории упругих связей разработаны Сахненко В.П. и Фесенко Е.Г. [16, 17].

Основная проблема стехиометрии BiFeO_3 связана с летучестью висмута и переменной валентностью железа. В классическом обзоре [18] отмечено, что вакансии висмута и кислорода являются основными источниками высокой проводимости (токов утечки), что препятствует поляризации керамики. Авторы подчеркивают, что избыток висмута при синтезе часто используется для компенсации его термического испарения. В работах [19, 20] показано, что искусственная нестехиометрия и гетеровалентные замещения (например, ионами $\text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) приводят к разрушению пространственной спин-модулированной структуры (циклоиды), что высвобождает скрытый слабый ферромагнетизм. Современные исследования связывают нестехиометрию феррита висмута с релаксационными процессами Максвелла–Вагнера [21]. Установлено, что дефекты по кислороду формируют диполи, которые вносят значительный вклад в диэлектрические потери и определяют резонансный характер поглощения в СВЧ-диапазоне.

В работе [22] методом кулонометрического титрования детально изучена P - T - δ диаграмма нестехиометрического $\text{YMnO}_{3-\delta}$. Авторами показано, что образование вакансий кислорода сопровождается восстановлением $\text{Mn}^{3+} \rightarrow$

Mn^{2+} , что существенно снижает стабильность гексагональной фазы и ведет к росту намагниченности из-за снятия спиновой фрустрации в подрешетке марганца. Исследования [23] указывают на узкую область гомогенности YMnO_3 . Даже малый дефицит ионов иттрия приводит к выделению паразитных фаз (Mn_3O_4 или $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$), которые радикально меняют магнитный отклик материала, имитируя ферромагнитное поведение.

Таким образом, систематизация опубликованных результатов по структуре и свойствам ряда перовскитов и гексагональных манганитов показывает, что вопросы контроля степеней окисления марганца и количественной оценки роли катион-анионной нестехиометрии все еще требуют детального разрешения. Данная проблема является актуальной для контролируемого получения как базовых ферроиков LaMnO_3 , YMnO_3 , BiFeO_3 , так и перспективных оксидных систем с заданным откликом.

Целью работы является установление закономерностей влияния катионной и кислородной нестехиометрии на формирование фазового состава, кристаллической, структуры и особенностей физических свойств нестехиометрических оксидов $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ и $\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_3$.

Основные задачи:

- методом твердофазного синтеза приготовить составы твердых растворов и соединений $(1-x)\text{LaMnO}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 - 1$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.10$, $\Delta x = 0.02$); $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0 - 0.20$, $\Delta x = 0.05$); $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0 - 0.10$, $\Delta x = 0.01$); $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ ($x = 0 - 1$, $\Delta x = 0.1$);
- из прекурсоров, приготовленных мокрыми методами, провести высокотемпературный синтез *in situ*;
- с использованием ранее разработанных методов контроля параметров нестехиометрии в перовскитах, содержащих *d*-элементы в качестве катионов с переменной валентностью уточнить химические формулы ряда приготовленных образцов;

- провести комплексные исследования диэлектрических, микроволновых и магнитодиэлектрических свойств керамических образцов в широком диапазоне внешних воздействий.

Методология и методы исследования. Исходные образцы изготавливались *методом твердофазного синтеза*, из смеси простых оксидов, а также с использованием дополнительной подготовки исходных прокуроров – механоактивация, сорбция, совместное осаждение, золь-гель метод. *Химический состав образцов* проверялся на рентгенфлуоресцентном TXRF-спектрометре РФС-001 (MoK $_{\alpha}$ –излучение) с детектором Amptek с энергетическим разрешением 180 eV. *Структурный и фазовый анализ* образцов осуществлялся рентгендифракционными методами на дифрактометрах ДРОН-3М (физический факультет) и Ultima IV Rigaku ЦКП НИИ физики ЮФУ «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел»). Обработка рентгеновских дифракционных профилей проводилась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерных программ, находящихся в свободном доступе PowderCell, Profix и международных кристаллографических баз данных PDWin 3.0 и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). *Микроструктура* образцов была изучена на свежих сколах керамики в ЦКП ЮНЦ РАН (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/501994/>) с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Для исследования *радиопоглощающих свойств* использовалась установка, включающая три взаимозаменяемых генератора колебательной частоты (перекрывают диапазон частот 3.2–12 GHz), индикатор коэффициента стоячей волны (КСВН) и ослабления, широкополосную несимметричную микрополосковую линию (МПЛ) как измерительную ячейку. *Мессбауэровские спектры* измерены с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице Cr. Модельная расшифровка осуществлялась в программе SpectRelax.

Объектами исследования в настоящей работе выступили нестехиометрические твердые растворы составов $(A'_{1-x}A''_x)_{1-y}BO_3$ с $0.02 \leq y \leq 0.10$, где A' – La, Bi, Y'; A'' – Pb, Ca; B – Mn, Fe.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в результатах, полученных *впервые*:

- установлен характер влияния на термическую стабильность и эволюцию нестехиометрических кубических фаз $La_{1-x}Mn_{1-y}O_{3-z}$ методов подготовки исходных прекурсоров и термодинамических условий их приготовления; показано, что твердофазный синтез $LaMnO_3$ из прекурсоров, приготовленных мокрыми методами ведет к образованию нестехиометрической ромбоэдрической $R\text{-}3c$ фазы после охлаждения до комнатной температуры;
- для *in situ* синтеза $LaMnO_3$ из прекурсоров приготовленных методами сорбции, совместного осаждения и золь-гель технологии *впервые* показано, что образование однофазного манганита лантана при низких температурах ($T = 500\text{--}550$ °C) сопровождается образованием двух фаз $LaMnO_3$, соответствующих разному валентному состоянию ионов марганца;
- анализ отношений интегральных интенсивностей гомологических пар рентгенодифракционных отражений, в частности, I_{200}/I_{111} , для нестехиометрических образцов $La_{1-x}Mn_{1-y}O_{3-z}$ позволил оценить параметры нестехиометрии и уточнить формульные составы и соотношение ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} ;
- для системы твердых растворов $(1-x)BiFeO_3\text{--}xPbFeO_3$ *впервые* установлена последовательность концентрационных фазовых переходов при комнатной температуре: полярная ромбоэдрическая фаза $R3c$ ($x \leq 0.10$) кубическая фаза $Pm\text{-}3n$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$) неполярная ромбоэдрическая фаза $R\text{-}3c$, со сжатием элементарной ячейки вдоль оси третьего порядка при $x = 0.50$;
- методом мессбауэровской спектроскопии *впервые* обнаружено, что гетеровалентное замещение $Bi^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$ в системы твердых растворов $(1-x)BiFeO_3\text{--}xPbFeO_3$ сопровождается формированием кислородных вакансий и дефектных полиэдров железа с координационным числом 5 (секстет S_3).

Установлено, что образование этих дефектов индуцирует разрушение пространственно-модулированной спиновой структуры (ПСМС) и переход к однородному магнитному упорядочению при критических концентрациях $x = 0.10$ ($T_1 = 700$ °C) и $x = 0.15$ ($T_2 = 750$ °C); обнаружен интервал концентрационной стабилизации локального магнитного момента ионов железа $-\mu_{\text{Fe}} \approx 3.55 \mu_{\text{B}}$ при $0.15 \leq x \leq 0.25$, обусловленный частичной структурной компенсацией дефектов;

- для BiFeO_3 впервые установлено, что предварительная механоактивация прекурсоров приводит к снижению доли примесей $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в 1.5–2.0 раза, росту областей когерентного рассеяния и изменению механизма СВЧ-поглощения в диапазоне 7.5–12.0 ГГц от релаксационного (до -25 дБ) к резонансному (до -16 дБ);

- в керамике $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ для $x = 0.05$ наблюдается аномальное возрастание действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости на 1–2 порядка; для этого же состава реализуется барьерно-прыжковый механизм проводимости с показателем $s \approx 0.5$ и на спектрах СВЧ-поглощения проявляются острые резонансные пики до -25 дБ на частотах 8.6 и 11.0 ГГц;

- отмечена возможность применения диэлектрических резонаторов из нестехиометрического $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ в микрополосковых системах для генерации вторичного электромагнитного излучения с передачей до 10 % мощности источника;

- показано, что введение активной добавки NaCl (1 масс. %) позволяет снизить температуру твердофазного синтеза на 250–300 °C, эффективно подавлять фазы примесей (Y_2O_3 , Mn_3O_4), уменьшать микронапряжения и увеличивать размеры ОКР, обеспечивая стабилизацию основной гексагональной фазы.

Положения, выносимые на защиту:

1. При синтезе $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ из прекурсоров, полученных мокрыми методами, формирование однофазной нестехиометрической перовскитной структуры происходит при пониженных температурах 650–750 °C, причем

метод получения прекурсоров определяет термическую стабильность фазы: для образцов, синтезированных методом совместного осаждения, при повышении температуры до 780 °С наблюдается переход к катиондефицитной фазе $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, тогда как при использовании метода сорбции кубическая фаза $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ сохраняется во всем исследованном температурном интервале. Это свидетельствует о ключевой роли химического пути синтеза в стабилизации дефектной структуры материала.

2. В твердых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ гетеровалентное замещение ионов Bi^{3+} на ионы Pb^{2+} с созданием кислородно-дефицитного состояния определяет последовательный концентрационный фазовый переход из полярной ромбоэдрической фазы $R3c$ ($x \leq 0.10$) через кубическую фазу $Pm-3m$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$) в неполярную ромбоэдрическую фазу $R-3c$ ($x = 0.50$). Повышение температуры синтеза от $T_1 = 700$ до $T_2 = 750$ °С сужает температурно-концентрационные границы устойчивости полярной фазы $R3c$ и стимулирует рекристаллизационные процессы.

3. Гетеровалентное замещение ионов Bi^{3+} на Pb^{2+} в твердых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ приводит к формированию кислородных вакансий и локальных дефектных полиэдров с координационным числом ионов Fe^{3+} , равным 5, что индуцирует трансформацию пространственно-модулированной спиновой структуры в однородное магнитоупорядоченное состояние при критических концентрациях $x = 0.10$ для температуры синтеза $T_1 = 700$ °С и $x = 0.15$ для $T_2 = 750$ °С. Эволюция локального окружения ионов железа при $x \geq 0.30$ сопровождается уменьшением эффективных сверхтонких магнитных полей и магнитных моментов ионов Fe^{3+} с формированием промежуточного интервала стабилизации ($\mu_{\text{Fe}} \approx 3.55 \mu\text{B}$) при $0.15 \leq x \leq 0.25$.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность сформулированных выводов и закономерностей базируется на строгой методологической основе, опирающейся на использование современного оборудования и надежных методов обработки полученных экспериментальных данных. Комплексный характер исследований позволил подтвердить

результаты путем сопоставления взаимодополняющих методик исследования – дифрактометрии, мессбауэровской спектроскопии, микроскопии и электрофизических измерений. Дополнительным подтверждением достоверности служат воспроизводимость полученных результатов, широкая апробация выводов в рамках международных симпозиумов и их публикация в реферируемых журналах.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость заключается в развитии кристаллографических подходов к прецизионному уточнению сведений о дефектных решетках: модернизирован расчетно-дифрактометрический метод оценки нестехиометрии в перовскитах, базирующийся на анализе отношений интегральных интенсивностей гомологических пар отражений с учетом параметров реального кристаллического строения. Практическая ценность полученных результатов определяется созданием научно обоснованных физико-химических основ целенаправленного регулирования дефектной структуры, фазовой стабильности и функционального отклика новых оксидных ферроиков при разработке компонентов электронной компонентной базы.

Все представленные результаты были получены в рамках выполнения государственных заданий Минобрнауки России; проект № FENW-2023-0010 (по ЮФУ № Г30110/23-11-ИФ), сроки – 2023–2025 г.г. и проект № FENW-2026-0022. (по ЮФУ № Г30110/26-04-ИФ), сроки – 2026–2028 г.г.

Личный вклад автора. Автором *лично* определены задачи, решаемые в работе; на основе библиографических данных выбраны перспективные для последующего исследования объекты, разработаны и оптимизированы технологические регламенты изготовления керамических образцов, получены керамики всех составов исследованных систем, проведена при комнатной температуре обработка рентгендифракционных профилей, осуществлено компьютерное оформление всего графического материала. *Совместно* с научным руководителем осуществлен выбор направления исследований, сформулирована цель работы, проведено обсуждение и обобщение полученных в

диссертации данных, а также осуществлена интерпретация некоторых экспериментальных результатов. *Совместно с сотрудниками физического факультета и НИИ физики ЮФУ*, в коллективе которых автор занимается научными исследованиями с 2016 года по настоящее время, осуществлены следующие работы: проведены рентгенографические исследования (прф. Кабиров Ю.В.); СВЧ измерения (доцент Е.Н. Сидоренко), проведены исследования Мессбауэровского эффекта (вед.н.с. Кубрин С.П.), рентгеноспектральный анализ (г.н.с. Козаков А.Т.). *Под руководством старшего научного сотрудника ЮНЦ РАН Назареко А.В.* проведено исследование микроструктуры образцов.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были представлены автором в форме докладов на тематических региональных, всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: XII-XVII ежегодных научных конференциях студентов и аспирантов базовых кафедр Южного Научного Центра РАН, Ростов-на-Дону, 2024-2025.; XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Тверь, 2023; XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), Екатеринбург, 2021; X Всероссийская конференция, Сыктывкар, 2021; International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications», (PHENMA 2016, 2018, 2019, 2021-2022); Международных научно-практических конференциях «Открытые физические чтения», Луганск, 2019, 2021; IV-XIII Международных молодежных симпозиумах «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2016-2021), Туапсе. 2016-2018. Ростов-на-Дону, 2019-2021; LFPM-2022-2025, Ростов-на-Дону; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Москва, 2024.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 24 работах, из которых 6 статей – в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, 5 статей – в других научных

рецензируемых изданиях, 13 статей в трудах международных и всероссийских конференций. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации и соответствуют научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния..

Структура и объем работы. Диссертация включает: введение, шесть глав, заключение, список цитированной литературы, список публикаций автора. Работа изложена на 163 страницах, содержит 61 иллюстрацию и 240 таблицы. Список литературы включает 216 наименований.

ГЛАВА 1. ЭФФЕКТЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДНЫХ ФЕРРОИКАХ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Анализ современных методов определения нестехиометрических параметров

Нестехиометрия как отклонение от бездефектного состава характерна практически для любых соединений. Так как параметры нестехиометрии определяют реальное структурное состояние и соответствующие физико-химические свойства материалов, важен контроль параметров нестехиометрии [1, 2]. Среди таких методов контроля наиболее применимы методы химического анализа, в том числе и рентгеноспектральные методы. Обычно эффекты нестехиометрии наблюдаются методом электронной микроскопии по существованию плоскостей кристаллографического сдвига [3, 4] и изменениям свойств (например, электропроводности). Влияние нестехиометрии особенно четко проявляется в марганецсодержащих перовскитах [7, 9, 24-35]. В частности, варьирование параметров нестехиометрии в LaMnO_3 и в твердых растворах на его основе, изучено в многочисленных работах [6, 36-38]. В составах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-z}$ предполагается, что при ионе A^{2+} соответственная часть ионов Mn^{3+} переходит в четырехвалентное состояние при сохранении стехиометрии. В общем случае нарушение стехиометрии в составах AMnO_3 допускается по катионам типа A, Mn и анионам O.

Исторически возникновение эффекта колоссального магнетосопротивления в интервале концентраций $x = 0.2-0.4$ было впервые детально описано в работе [5] на примере манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где катионы лантана замещались двухвалентными щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba). Природа данного явления напрямую связывается с сосуществованием разновалентных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , концентрации которых задаются соотношением трехвалентных ионов La^{3+} и легирующих катионов A^{2+} . Баланс этих зарядовых состояний определяет специфику электронного переноса во

внешних магнитных полях по механизму двойного обмена. Кроме того, как состав твердых растворов с гетеровалентным изоморфизмом, так и отклонение от стехиометрии в исходном $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ оказывают решающее воздействие на температуру ян-теллеровского фазового перехода T_{JT} .

В отличие от традиционного пути формирования гетеровалентных твердых растворов, где обменные взаимодействия между магнитными катионами Mn^{3+} и формально немагнитными Mn^{4+} регулируются введением примеси в А-позицию, в настоящей работе реализован подход на основе синтеза катиондефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$. В таких структурах варьирование величины x позволяет непосредственно модулировать концентрацию пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, индуцируя колоссальный магниторезистивный отклик. Синтез фаз общего вида $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$ обеспечивает широкий диапазон соотношений Mn^{3+} и Mn^{4+} контролируемый не только базовой стехиометрией, но и химической природой прекурсоров, а также температурно-временными режимами и парциальным давлением кислорода при термообработке (термодинамической предысторией). Вследствие этого функциональные характеристики подобных самокомпенсированных нестехиометрических фаз оказываются эквивалентны свойствам классических систем $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A – Ca, Sr или Ba)

Синтез псевдобинарных систем $(1-c)\text{LaMnO}_3-c\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$, базировался на представлении о том, что номинально стехиометрический компонент LaMnO_3 фиксирует трехвалентное состояние марганца (Mn^{3+}), тогда как катионно-вакантный оксид $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$ индуцирует четырехвалентное состояние Mn^{4+} . Результирующий состав твердых растворов отвечает формуле $\text{La}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)\text{O}_{3-z}$ со значениями $x = 0.1; 0.14; 0.17$ и 0.23 . Количественная оценка доли катионов лантана, интегрированных в решетку перовскита, проводилась на этапе прецизионного уточнения кристаллической структуры $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [39].

Ключевым этапом физико-химического анализа дефектных оксидов выступает верификация их истинного состава. Традиционно для этих целей привлекаются методы титриметрического анализа, а также рентгеноспектральные и оптические инструментальные методики [8, 10-15, 36-

38, 40, 41, 50-52]. Современной альтернативой служат расчетно-экспериментальные подходы: профильный анализ дифрактограмм с сопоставлением интегральных интенсивностей гомологических отражений [53] и кристаллофизическое моделирование параметров решетки в рамках теории упругих межатомных связей [16, 17].

Так, надежная идентификация валентных форм марганца в сложнооксидной керамике выполнена в работах [10, 36-38] с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС): парциальные доли Mn^{3+} и Mn^{4+} устанавливались посредством деконволюции спектров $Mn2p$ с суперпозицией теоретических компонент. В исследовании [41] описан усовершенствованный титриметрический протокол раздельного нахождения Mn^{3+} и Mn^{4+} в перовскитах $A_{1-x}B_xMnO_{3+\delta}$, где для фаз $LaMnO_{3.12}$ и $SrMnO_{2.97}$ содержание Mn^{4+} составило 0.23 и 0.949 соответственно. Аналитические химические методики использовались авторами [8, 11, 42, 43] для контроля концентрации ионов Mn^{4+} в окисленном $LaMnO_{3+\lambda}$, где зафиксирован рост доли четырехвалентного марганца от 0 до 27\% по мере увеличения λ . Метод йодометрического титрования успешно применен для количественной аттестации катионов Mn^{4+} в дефектных манганитах $La_{1-x}Mn_{1-y}O_{3\pm\delta}$ в серии публикаций [12, 44-48]. В работах [13-15, 49-52] детально проанализированы закономерности генерации анионных вакансий по кислороду в сложнооксидных твердых растворах систем $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Ga_xO_{2.5}-SrFe_{1-x}Ga_xO_3$.

В рамках настоящей диссертационной работы проведено систематическое изучение влияния собственной нестехиометрии $LaMnO_3$ на зарядовый баланс катионов Mn^{3+}/Mn^{4+} . В противовес стандартным схемам неизовалентного легирования A-подрешетки, поставленная задача решена разработкой расчетно-дифракционного метода экспресс-контроля дефектности в $La_{1-x}Mn_{1-y}O_{3-z}$, позволяющего находить концентрацию катионных вакансий La и заселенность валентных состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} . Методологическую основу составил комплекс экспериментальных данных высокотемпературной *in situ*

дифрактометрии процесса синтеза LaMnO_3 применением различных классов прекурсоров [54].

1.2. Особенности атомно-кристаллического строения и физических свойств оксидных ферроиков

Современное физическое материаловедение рассматривает установление фундаментальных механизмов взаимосвязи между атомной структурой кристалла и его макроскопическим функциональным откликом как обязательный этап создания новых материалов. Для решения задач структурного анализа традиционно привлекается широкий комплекс как дифракционных, так и резонансных методов: дифрактометрия рентгеновского излучения, синхротронных квантов, быстрых электронов и тепловых нейтронов, а также спектроскопия электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), мессбауэровская γ -резонансная спектроскопия и рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния света. Перечисленные методы ориентированы на прецизионное определение пространственной симметрии, трансляционных параметров решетки, координат атомных позиций, тепловых факторов Дебая–Валлера и колебательной динамики решетки.

Принципиальная сложность кристаллофизического описания обусловлена тем, что регистрируемые макроскопические характеристики кристаллической фазы (упругие константы, теплоемкость, электропроводность, намагниченность, диэлектрическая проницаемость и оптические коэффициенты) представляют собой объемные интегральные величины. В то же время дифракционный эксперимент усредняет информацию одновременно на нескольких масштабных уровнях: макроскопическом (полидоменные и двойниковые ансамбли), мезоскопическом (блоки мозаики и области когерентного рассеяния) и микроскопическом (трансляционная элементарная ячейка). На фундаментальное противоречие между дифракционной картиной и физическими свойствами реального кристалла справедливо указывал А. Гинье: *«Кристаллические несовершенства часто являются фактором 1-го порядка в*

определении физических свойств твердых тел, и в то же время, к большому огорчению физика, изучающего твердое тело, эти несовершенства являются фактором только 2-го порядка в явлениях дифракции. Рентгеновские лучи увеличивают до некоторой степени совершенства кристаллов, и с их помощью обычно бывает трудно обнаружить несовершенства и еще труднее их измерить. Эта фундаментальная особенность оказалась весьма благоприятной для кристаллохимии, так как давала возможность установить идеальную структуру кристаллов, исходя из реальных несовершенных кристаллов, но она стала тяжелым препятствием для физики твердого тела, выводы которой в настоящее время должны все еще основываться на структурах, не полностью выявленных экспериментально» [55].

В связи с этим надежная экспериментальная верификация параметров реальной дефектной решетки для установления физических механизмов формирования функциональных свойств остается сложной научной задачей.

В последние десятилетия в области разработки оксидных материалов сформировалась отчетливая тенденция смещения исследовательского интереса от совершенных монокристаллических матриц со строго фиксированным составом к сильнонеоднородным и неравновесным средам. Считается, что ключевые явления конденсированного состояния (сегнетоэлектричество, магнетизм, сверхпроводимость) детально изучены на монокристаллах высокой степени совершенства. Однако современные функциональные среды все чаще формируются в существенно нестационарных условиях. Крайним проявлением такого упрощенного подхода выступают исследования композитов на основе оксида висмута Bi_2O_3 и промышленных отходов («красной грязи») [56]. В цитируемой работе структурное состояние многофазного объекта формализовано в рамках одной усредненной («эффективной») фазы, полностью игнорируя сосуществование исходных, промежуточных и метастабильных фазовых составляющих. Несмотря на экспериментальное измерение диэлектрического, электрического и магнитного откликов [56], данный феноменологический подход не позволяет вскрыть фундаментальные физико-

химические механизмы свойств и не обеспечивает условий для воспроизводимого практического применения материалов.

Гораздо более плодотворным является исследование слабоупорядоченных оксидных сред через призму нанокристаллических эффектов, межфазных взаимодействий в гетероструктурах «тонкая пленка – подложка», сверхрешетках и слоистых композициях. Повышенное внимание привлекают мультифункциональные оксидные ферроики, сочетающие упругие, электрические и магнитные параметры порядка, в особенности оксиды с эффектом гигантского и колоссального магнетосопротивления (КМС). Как следует из литературных данных [57-66], центральным объектом моделирования электронно-транспортных и магнитных процессов выступают твердые растворы на основе манганита лантана LaMnO_3 (таблица 1)

Таблица 1. Твердые растворы на основе $\text{LaMnO}_3 - \text{ABO}_3$

Твердые растворы	Катионы
$\text{La}_{1-x}\text{A}^{3+}_x\text{MnO}_3$	$\text{A}^{3+} - \text{Ln, Y, Bi, Sc, ...}$
$\text{La}_{1-x}\text{A}^{2+}_x\text{MnO}_3$	$\text{A}^{2+} - \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd}$
$\text{La}_{1-x}\text{A}^{1+}_x\text{MnO}_3$	$\text{A}^{1+} - \text{K, Ag, Na}$
$\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$	$\text{B} - \text{Cr, Co, Ni, ...}$
$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$	$\text{A} - \text{Ln, Y, Bi, Sc, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, K, Ag, Na};$ $\text{B} - \text{Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Ga}$

Морфологическое разнообразие исследуемых объектов включает поликристаллическую керамику, тонкие пленки, сверхрешетки, нанопорошки и монокристаллы. Однако обширная вариативность реальной микроструктуры часто не сопровождается прецизионным анализом локальной дефектности, что сводит многие выводы к констатации качественных корреляций вместо обоснования микроскопических механизмов.

Электрофизический и магнитный отклик оксидов определяется конфигурацией электронной подсистемы: магнитное состояние формируется спиновыми и орбитальными моментами d -электронов, диэлектрические свойства задаются перераспределением локальной электронной плотности и

нецентросимметричными смещениями ионов, а электроперенос реализуется движением носителей заряда (электронов, дырок или поляронов малого радиуса).

Эффективное управление функциональными свойствами достигается в окрестностях фазовых переходов I или II рода, индуцируемых изменением температуры, давления, электрических или магнитных полей, а также вариацией химического состава и вакансионной нестехиометрии. Феноменологическое описание таких переходов осуществляется в рамках теории Ландау [67], где параметрами порядка выступают намагниченность, спонтанная поляризация, оптические смещения или компоненты тензора спонтанной деформации.

На структурном уровне фазовые переходы сопровождаются искажениями длин связей и валентных углов, ротациями кислородных полиэдров, изменением объема элементарной ячейки, перестройкой доменной структуры и ростом микронапряжений. В соединениях марганца решающую роль играет зарядовое упорядочение катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [68], а теоретическое моделирование электронных взаимодействий опирается на эффективные гамильтонианы с учетом двойного обмена Зинера.

Ферроики со структурой перовскита. Интерес к кислородно-октаэдрическим соединениям возник в середине XX века после открытия сегнетоэлектричества в титанате бария $BaTiO_3$. Последующий поиск изоструктурных фаз привел к синтезу сотен оксидов семейств ABO_3 , $A'A''BO_3$, $AB'B''O_3$ и твердых растворов на их основе. Помимо сегнетоэлектричества, для перовскитоподобных оксидов были выявлены выраженные пьезо-, пироэлектрические, полупроводниковые и магнитоэлектрические эффекты. Особый импульс исследованиям придали открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах типа $YBa_2Cu_3O_{3-y}$ (YBCO), обнаружение колоссального магнетосопротивления в манганитах и развитие физики мультиферроиков. Близкими свойствами обладают и другие каркасные и

слоистые октаэдрические структуры: фазы ильменита, пироклора, Ауривиллиуса и вольфрамowych бронз.

Сегнетоэлектричество в перовскитах. Фундаментальные представления о физике сегнетоэлектрических, электромеханических и оптических явлений в перовскитах обобщены в классических монографиях [69-71]. В современном материаловедении приоритетными направлениями выступают:

1. Физикохимия релаксорных сегнетоэлектриков;
2. Разработка бессвинцовых (*lead-free*) пьезокерамических материалов;
3. Исследование концентрационных (в том числе реконструктивных) фазовых превращений вблизи морфотропных границ;
4. Размерные и поверхностные эффекты при переходе к наномасштабным структурам.

Сегнетоэлектрики-релаксоры. Релаксорные сегнетоэлектрики [72-75] отличаются от классических систем размытым характером фазового перехода и выраженной частотной дисперсией диэлектрической проницаемости. Подобное поведение характерно для сред с катионным беспорядком – твердых растворов на базе BaTiO_3 и PbTiO_3 либо соединений со сложным замещением эквивалентных кристаллографических позиций, таких как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST).

Рентгено- и нейтронографический анализ факторов Дебая–Валлера в свинецсодержащих перовскитах [76-79] выявил характерное соотношение среднеквадратичных смещений: $B(\text{Pb}) > B(\text{O}) > B(\text{B})$.

Несмотря на большую атомную массу свинца, среднеквадратичные динамические смещения ионов Pb^{2+} превосходят смещения более легких атомов B и кислорода. Это обусловлено наличием стереохимически активной неподеленной электронной пары $6s^2$, вызывающей локальные асимметричные сдвиги свинца из идеальных центров полостей и формирование полярных нанообластей (PNR).

Бессвинцовые сегнетоэлектрики. Экологические ограничения на применение токсичных компонентов стимулировали разработку бессвинцовых сегнетоэлектриков с перовскитовой структурой [80-85]. Проектирование таких составов основывается на оптимизации ионных радиусов, поляризуемости катионов и заселенности позиций A , B и X .

Сравнение пьезоэлектрического модуля d_{33} , диэлектрической проницаемости ϵ , коэффициентов электромеханической связи k_p и k_{33} в зависимости от температуры Кюри T_C (рисунок 1, $a-z$) показывает, что традиционные свинецсодержащие керамики на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (ЦТС/PZT) превосходят бессвинцовые аналоги по комплексу электромеханических характеристик, особенно в областях морфотропного перехода.

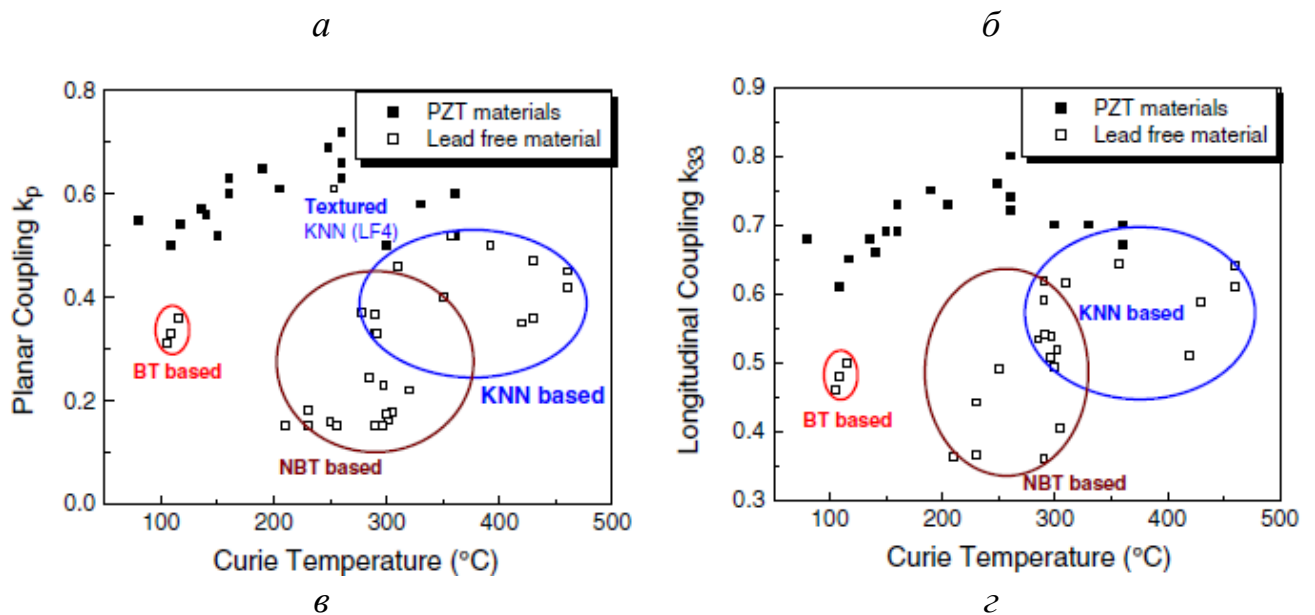


Рисунок 1 – Корреляции: пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} (a), диэлектрических проницаемостей ϵ (b), коэффициентов электромеханической связи k_p (v) и k_{33} (z) с температурами Кюри T_C разных пьезокерамик при комнатной температуре [85]

Морфотропные сегнетоэлектрические фазовые переходы в твердых растворах. В псевдобинарных системах твердых растворов формируются области морфотропных переходов (ОМП), где сосуществуют фазы различной пространственной симметрии, что сопровождается резким экстремальным

возрастанием пьезоэлектрического и диэлектрического отклика. Наиболее детально морфотропия исследована в семействе ЦТС [86]. В последнее время активно исследуются межструктурные переходы между перовскитовыми и гексагональными матрицами: $\text{BiFeO}_3 - \text{YMnO}_3$ (BFO – YMO) [87], $\text{YMnO}_3 - \text{CaMnO}_3$ (YMO – CMO) [88], $\text{LiNbO}_3 - \text{BiFeO}_3$ (LNO – BFO) [89, 90], представляющие собой реконструктивные фазовые переходы между различными кристаллическими типами.

В физике систем с морфотропными границами сохраняется ряд дискуссионных вопросов:

1. Термодинамическая стабильность моноклинной фазы в критической области ЦТС;
2. Возможность фазовых переходов между сегнетоэлектрическими модификациями, индуцированных внешним электрическим полем;
3. Характер концентрационной эволюции структуры: непрерывный монотонный переход либо ступенчатая смена дискретных метастабильных фазовых состояний с близкими параметрами;
4. Наличие ближнего химического порядка при стехиометрических соотношениях компонентов (1:1, 1:2 и т.д.);
5. Микроскопическая природа размытия сегнетоэлектрических превращений.

Неоднозначность экспериментальных данных объясняется существенным различием термодинамической предыстории образцов, чистоты прекурсоров и режимов синтеза. Высокая структурная чувствительность ферроиков в окрестности ОМП приводит к тому, что локальные флуктуации состава, границы доменов [91], вакансии [92] и дислокации [93-100] кардинально видоизменяют физические характеристики. В реальной керамике неизбежно формируется группа зерен с микрон неоднородным распределением дефектов [94, 95], а переход к пленочным гетероструктурам и наноматериалам [101-109] еще сильнее расширяет спектр структурных состояний

Нарушении стехиометрии в высокотемпературных сверхпроводниках. Большинство высокотемпературных сверхпроводящих оксидов представляют собой купратные соединения с характерной слоистой структурой. Элементарная ячейка сверхпроводящих купратов типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R – редкоземельные элементы) состоит из последовательности слоев ионов меди и кислорода.

Кристаллическая структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) состоит из трех перовскитоподобных элементарных ячеек, расположенных одна над другой. Центральная ячейка содержит ион Y^{3+} , зажатый между двумя плоскостями CuO_2 . Над и ниже этих плоскостей CuO_2 находится слой BaO_2 , поверх которого лежит плоскость Cu-O с переменным содержанием кислорода. Вся структура симметрична по отношению к иону Y^{3+} , который может быть заменен рядом редкоземельных элементов (кроме Pr и Yb) без потери его сверхпроводящих свойств (рисунок 2).

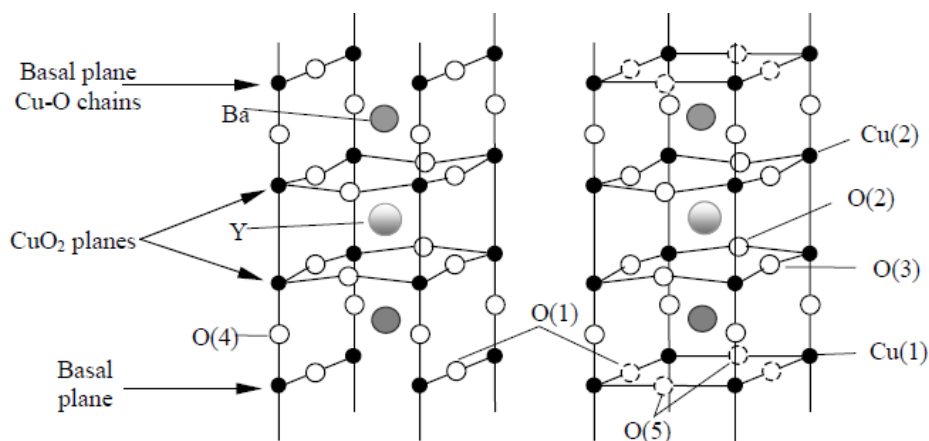


Рисунок 2 – Модель структуры слоистого $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) и, b) нестехиометрического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (b), с содержанием кислорода меньше 7, позиции O (1) и O (5) частично заполнены

Стехиометрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ изменяется от температуры и парциального давления кислорода, значение δ находится в диапазоне от 0 до 0,85 (рисунок 3). Поскольку количество кислорода в структуре изменяется, ионы кислорода перестраиваются в базисной плоскости Cu-O с преобладающей тенденцией к образованию цепочек Cu-O . Это изменение содержания кислорода изменяет кристаллическую структуру YBCO и ее сверхпроводящие свойства. Снижение

содержания кислорода имеет влияние на критическую температуру T_c . Некоторые авторы наблюдают максимум критической температуры для содержания кислорода равного 6,97, а другие – постоянное значение T_c в этой области. Стехиометрия YBCO является важным фактором для оптимизации его сверхпроводящих свойств,

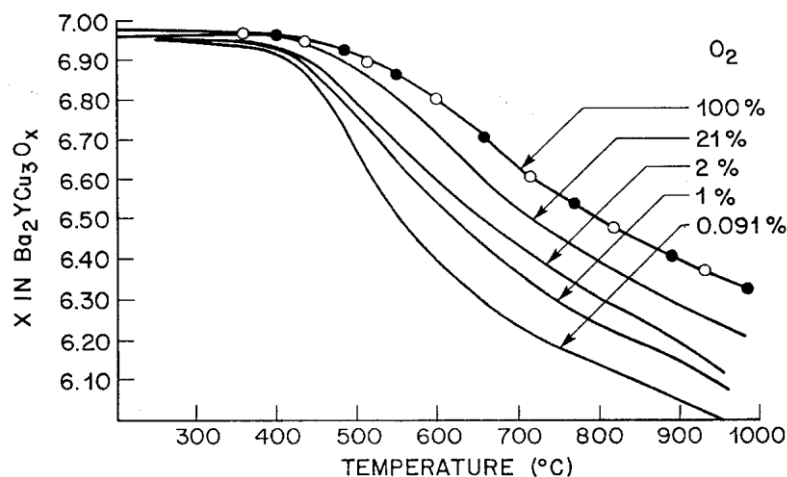


Рисунок 3 – Изменение содержания кислорода от температуры и давления содержания кислорода

Свойства высокотемпературного сверхпроводника (YBCO) сильно зависят от стехиометрии состава по содержанию кислорода. Состояние YBCO в зависимости от степени отклонения от стехиометрии характеризуется либо сверхпроводящей орторомбической фазой симметрией $Pmmm$ (при $\delta > 0.2$) либо тетрагональной несверхпроводящей фазой симметрией $P-42m$ с $\delta < 0.2$ [[10, 111]

Перовскиты-мультиферроики. Исторически понятие «ферроиков» охватывает кристаллические среды, в которых приложение внешних физических полей (электрических, магнитных или механических напряжений) инициирует переориентацию доменной структуры, сопровождающуюся гистерезисными изменениями параметров порядка – спонтанной поляризации, намагниченности или макроскопической деформации [112].

Сочетание в единой фазе нескольких ферроидных подсистем определяет класс мультиферроиков [113], среди которых наибольший фундаментальный и практический интерес представляют сегнетомагнетики, объединяющие

электрический и магнитный упорядоченный отклик. Альтернативные функциональные направления связаны с электронным и ионным транспортом (проводники, высокотемпературные сверхпроводники, твердые электролиты).

Согласно фундаментальным обобщениям [114-120], мультиферроидные свойства реализуются в широком спектре кристаллографических матриц: структурах типа перовскита, шпинелей, гексаферритов, пироксенов, вольфрамитов, фаз Ауривиллиуса, борацитов, тетрагональных вольфрамовых бронз, псевдоильменитов и гексагональных манганитов.

В таблице 2 систематизированы критические температуры сегнетоэлектрических T_{FE} , T_{AFE} и магнитных T_{FM} , T_{AFE} фазовых превращений для наиболее изученных мультиферроиков состава ABO_3 с ромбоэдрическим/орторомбическим перовскитовым (p) и гексагональным (H) типом структур.

1.3. Кристаллохимия и физические свойства двойных оксидов

ABO_3 с $A = \text{La, Y, Bi}$

Многочисленные структурные исследования подтверждают, что из сотен известных перовскитоподобных и родственных фаз ABO_3 яркие ферроидные свойства (сегнетоэлектричество, магнетизм, магнитоэлектрический отклик) демонстрируют лишь единичные соединения. Фундаментальный базис для конструирования новых функциональных сред формируют три базовые матрицы: BiFeO_3 , LaMnO_3 и YMnO_3 [121-152].

Если феррит висмута и гексагональный манганит иттрия выступают классическими мультиферроиками с высокими температурами диэлектрического упорядочения, то манганит лантана служит матрицей для создания систем с эффектом колоссального магнетосопротивления. В таблице 3 приведена пространственная симметрия двойных оксидов ABO_3 ($A = \text{La, Y, Bi}$) при комнатной температуре.

Таблица 2. Критические температуры фазовых переходов в мультиферроиках ABO_3

Состав ABO_3	T_{FE} , К	T_{AFE} , К	T_{FM} , К	T_{AFM} , К
$BiFeO_3$ (p)	1103 (1123)	—	—	643 (648)
$BiMnO_3$ (p)	—	773 (~ 800)	103 (~ 100)	—
$BiCrO_3$ (p)	—	410	123	—
$BiCoO_3$ (p)	363	—	—	113
$BiNiO_3$ (p)	343	—	—	233
$EuTiO_3$ (p) (пленка)	250	—	4.2	—
$TbMnO_3$ (p)	28	—	—	$T_N' = 41$ $T_N'' = 28$
$DyMnO_3$ (p)	< 28	—	—	—
$DyFeO_3$ (p)	~ 3.5	—	—	$T_N' = 3.5$ $T_N'' = \sim 645$
$YCrO_3$ (p)	~ 475	—	—	~ 140
$YMnO_3$ (p)	~ 28	—	—	~ 28
$YMnO_3$ (H)	~ 950	—	—	~ 77
$YbMnO_3$ (H)	~ 950	—	—	~ 77
$InMnO_3$ (H)	~ 500	—	—	~ 50
$HoMnO_3$ (H)	~ 900	—	—	~ 70

1.4. Кристаллохимия и физические свойства двойных оксидов

ABO_3 сА = La, Y, Bi

Многочисленные структурные исследования подтверждают, что из сотен известных перовскитоподобных и родственных фаз ABO_3 яркие ферроидные свойства (сегнетоэлектричество, магнетизм, магнитоэлектрический отклик)

демонстрируют лишь единичные соединения. Фундаментальный базис для конструирования новых функциональных сред формируют три базовые матрицы: BiFeO_3 , LaMnO_3 и YMnO_3 [86–147].

Если феррит висмута и гексагональный манганит иттрия выступают классическими мультиферроиками с высокими температурами диэлектрического упорядочения, то манганит лантана служит матрицей для создания систем с эффектом колоссального магнетосопротивления. В таблице 3 приведена пространственная симметрия двойных оксидов ABO_3 ($A = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$) при комнатной температуре.

Таблица 3. Симметрия кристаллической решетки оксидов ABO_3 при 293 К

$B \backslash \text{ABO}_3$	BiBO_3	LaBO_3	YBO_3
Al	$R3c, Pm\bar{3}m$	$R3c$	$Pnma$
Sc	$C2/c$	$Pnma$	—
Ti	$Cc?$	—	$Pbnm$
V	$Pnma?$	$R\bar{3}c$	$Pbnm$
Cr	$C2/c$	$Pbnm$	$Pnma$
Mn	$C2/c$	$Pnma, R\bar{3}c$	$P6_3cm, P6_3mmc$
Fe	$R3c$	$Pm\bar{3}m, Pbnm$	$Pnma$
Co	$P4mm$	$Pm\bar{3}m$	$Pbnm$
Ni	$P\bar{1}$	$Pm\bar{3}m, R\bar{3}c$	—
Ga	$Pcca, Pm\bar{3}m$	$Pbnm$	—
Rh	$Pnma, Pbma$	—	—
In	$Pna2_1$	$Pnma$	$Pbnm$

1.4.1. Анализ соединений системы BiBO_3

Кристаллохимический анализ ряда BiBO_3 ($B = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{In}$) свидетельствует о реализации широкого спектра пространственных групп [121-138]: ромбоэдрической $R3c$ ($\text{BiAlO}_3, \text{BiFeO}_3$), моноклинной $C2/c$

(BiScO_3 , BiCrO_3 , BiMnO_3), тетрагональной $P4mm$ (BiCoO_3), орторомбических фаз ($Pcca$, $Pnma$, $Pbnm$, $Pna2_1$) и триклинной $P1$ (BiNiO_3).

Расхождения в симметрии отдельных составов (например, сосуществование кубической фазы $Pm\bar{3}m$ и орторомбической $Pcca$ для BiGaO_3) обусловлены высокой чувствительностью висмутовых фаз к термодинамическим параметрам синтеза и концентрации дефектов. в таблицах 4 и 5 приедены структурные характеристики и физические свойства BiBO_3 .

Таблица 4. Структурные характеристики оксидов BiBO_3 [121-138]

BiBO_3	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å ³)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å ³	Толеранс-фактор, t
BiAlO_3	$R3c$	$a = 5.375$ $c = 13.393$ $V = 335.15$	55.86	0.950
	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.724$	51.65	0.950
BiScO_3	$C2/c$	$a = 9.890$ $b = 5.822$ $c = 10.046$ $\beta = 108.30^\circ$ $V = 549.20$	68.65	0.857
BiCrO_3	$C2/c$	$a = 9.468$ $b = 5.482$ $c = 9.587$ $\beta = 108.57^\circ$ $V = 471.68$	58.96	0.912
BiMnO_3	$C2/c$	$a = 9.542$ $b = 5.613$ $c = 9.863$ $\beta = 110.66^\circ$ $V = 494.25$	61.78	0.929

Продолжение таблицы 4

BiBO_3	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å ³)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å ³	Толеранс- фактор, t
BiFeO_3	$R3c$	$a = 5.574$ $c = 13.858$ $V = 372.87$	62.14	0.943
BiCoO_3	$P4mm$	$a = 3.729$ $c = 4.724$ $V = 65.70$	65.70	0.915
BiNiO_3	$P\bar{1}$	$a = 5.385$ $b = 5.650$ $c = 7.708$ $\alpha = 91.25^\circ$ $\beta = 89.81^\circ$ $\gamma = 91.54^\circ$ $V = 234.29$	58.57	0.919
BiGaO_3	$Pcca$	$a = 5.416$ $b = 5.134$ $c = 9.937$ $V = 276.29$	69.07	0.910
	$Pm\bar{3}m$	$a = 5.810$	65.36	0.910
BiRhO_3	$Pnma$	$a = 5.810$ $b = 7.772$ $c = 5.351$ $V = 241.62$	60.40	0.890
	$Pbma$	$a = 5.354$ $b = 5.813$ $c = 7.776$ $V = 242.01$	60.50	0.890
BiInO_3	$Pna2_1$	$a = 5.955$ $b = 5.602$ $c = 8.386$ $V = 279.74$	69.94	0.836

Таблица 5. Электрофизические и магнитные свойства фаз BiBO_3 [121–138]

BiBO_3	Спонтанная поляризация, $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	T_C , К	Магнитные свойства	T_N , T_C , К
BiAlO_3	10	820	—	—
BiScO_3	—	870	—	—
BiCrO_3	—	—	AFM	109 и 80
BiMnO_3	—	—	FM	99–102
BiFeO_3	100	1098	AFM	643
BiCoO_3	120	>600	AFM	470
BiNiO_3	—	—	AFM	300
BiGaO_3	—	300	AFM	140
BiInO_3	—	>870	—	—

Зависимости приведенных объемов перовскитовых подячеек $V_{\text{п}}$ от толеранс-фактора t (рисунок 4) демонстрируют строгий монотонный спад для соединений с p -элементами ($\text{BiInO}_3 \rightarrow \text{BiScO}_3 \rightarrow \text{BiGaO}_3 \rightarrow \text{BiAlO}_3$). Напротив, в ряду с $3d$ -переходными металлами (Cr , Mn , Fe , Co , Ni) корреляция нарушается (рисунок 5а): аномальное увеличение объемов ячеек BiCrO_3 , BiMnO_3 и BiFeO_3 объясняется значительной спонтанной электрострикционной деформацией, характерной для полярных сегнетоэлектрических фаз (рисунок 5б):.

Большинство соединений с $3d$ -катионами проявляет антиферромагнитный упорядоченный отклик с температурами Нееля от 100 до 643 К, за исключением ферромагнитного BiMnO_3 ($T_C \approx 100$ К) (таблица 5).

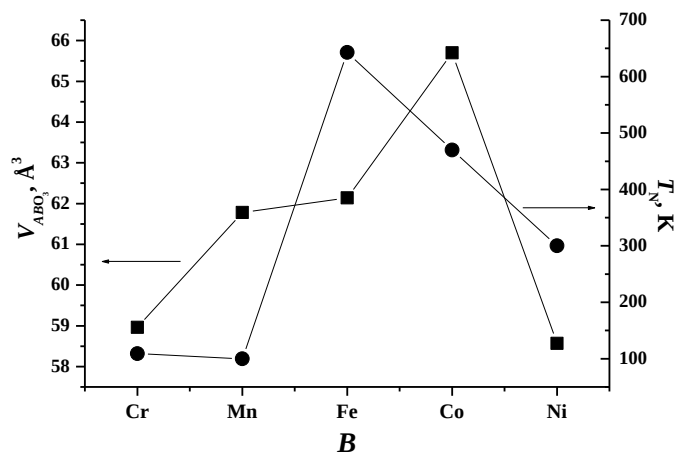


Рисунок 4. – Корреляция объемов перовскитовых подъячеек BiBO_3 и температур магнитных фазовых переходов

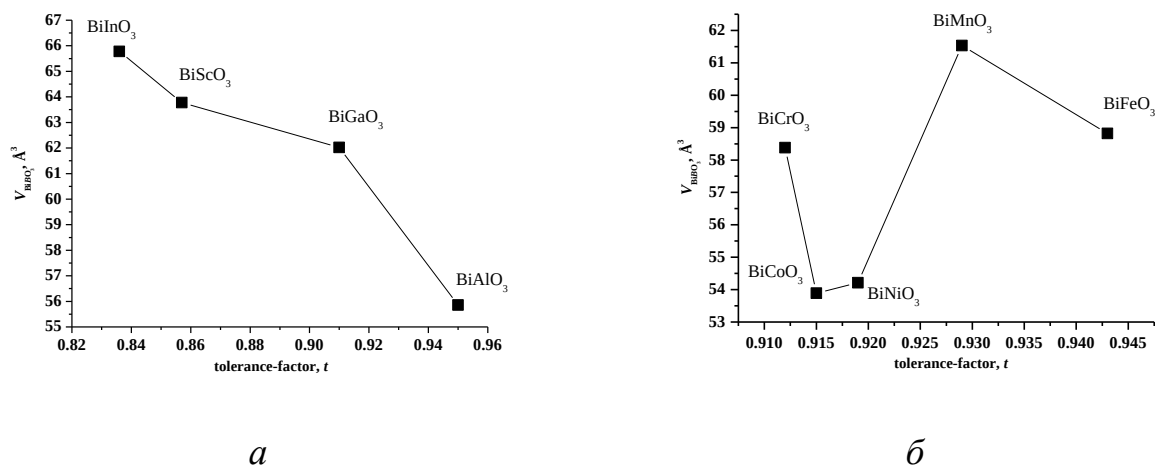
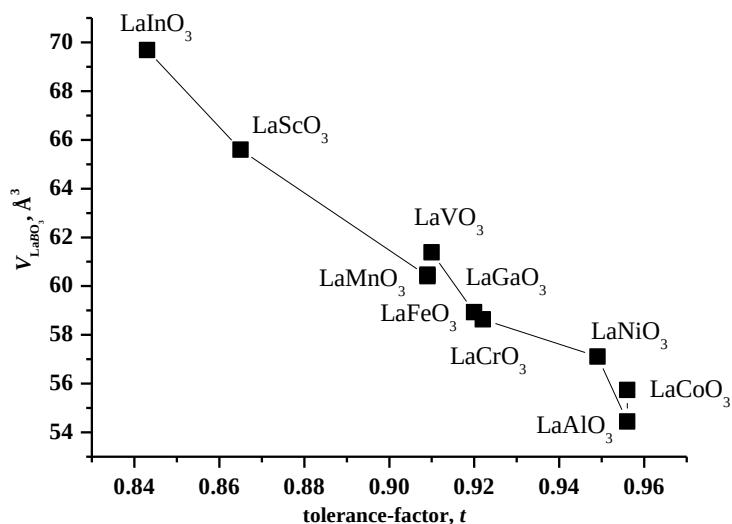


Рисунок 5 – Зависимости объемов перовскитовых подъячеек BiBO_3 от толеранс-факторов: (а) – для составов с B – Cr, Co, Ni, Mn, Fe (d -элементы); (б) – для составов с B – In, Sc, Ga, Al

1.4.2. Анализ оксидов системы LaBO_3

Структурные параметры ряда LaBO_3 приведены в таблице 6 [139–147]. С ростом толеранс-фактора t от 0.84 (LaInO_3) до 0.96 (LaAlO_3) наблюдается последовательное уменьшение приведенных объемов перовскитовых подъячеек (рисунок 6).



Сам по себе стехиометрический манганит лантана **LaMnO₃** при низких температурах ($T_N \approx 150$ К) является антиферромагнетиком и не обнаруживает сегнетоэлектричества, в силу чего не относится к классическим мультиферроикам. Однако твердые растворы на его основе демонстрируют эффект колоссального магнетосопротивления.

Таблица 6. Структурные параметры фаз LaBO₃ при 293 К [139–147]

LaBO ₃	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å ³)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å ³	Толеранс-фактор, t
LaAlO ₃	$R\bar{3}c$	$a = 5.365$ $c = 13.108$ $V = 326.64$	54.44	0.956
LaScO ₃	$Pnma$	$a = 5.765$ $b = 8.056$ $c = 5.651$ $V = 262.43$	65.61	0.865
LaVO ₃	$R\bar{3}c$	$a = 5.562$ $c = 13.747$ $V = 368.28$	61.38	0.910
LaCrO ₃	$Pbnm$	$a = 5.516$ $b = 5.480$ $c = 7.759$ $V = 234.53$	58.63	0.922

Продолжение таблицы 6

LaMnO ₃	<i>Pnma</i>	$a = 5.655$ $b = 7.717$ $c = 5.536$ $V = 241.61$	60.40	0.909
LaFeO ₃	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	$a = 3.925$	60.47	0.909
	<i>Pbnm</i>	$a = 5.554$ $b = 5.565$ $c = 7.853$ $V = 242.73$	60.68	0.909
LaCoO ₃	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	$a = 3.820$	55.74	0.956
LaNiO ₃	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	$a = 3.851$	57.11	0.949
LaGaO ₃	<i>Pbnm</i>	$a = 5.523$ $b = 5.492$ $c = 7.773$ $V = 235.73$	58.93	0.920
LaInO ₃	<i>Pnma</i>	$a = 5.937$ $b = 8.210$ $c = 5.719$ $V = 278.71$	69.68	0.843

Физическая природа этих явлений обусловлена кооперативным эффектом Яна–Теллера, расщепляющим электронные уровни ионов Mn^{3+} в октаэдрическом окружении с неравноценными связями B–O, а также каскадом фазовых превращений из высокотемпературных кубических фаз, управляемых совместным действием параметров ротационного порядка (наклонов кислородных октаэдров).

1.4.3. Анализ оксидов системы YVO₃

В ряду оксидов иттрия YVO₃ при комнатной температуре доминируют орторомбические структуры (*Pbnm* или *Pnma*). Исключением выступает манганит иттрия YMnO₃, обладающий выраженным полиморфизмом: в зависимости от предыстории и дефектности формируется либо полярная гексагональная фаза (*P6₃cm*), либо метастабильная орторомбическая перовскитовая модификация (*Pbnm*).

Гексагональная фаза $h\text{-YMnO}_3$ обладает геометрическим механизмом сегнетоэлектричества ($P_s \approx 5.5 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ при $T_C \approx 914 \text{ K}$), обусловленным жестким тригональным наклоном бипирамид MnO_5 (К.Ч. = 5) и гофрировкой катионных слоев. Координация ионов марганца в виде треугольной бипирамиды определяет увеличенный объем приведенной ячейки по сравнению с перовскитовыми аналогами.

В магнитной подсистеме треугольная сетка ионов Mn^{3+} в плоскости ab испытывает сильную спиновую фрустрацию, переходя в антиферромагнитное состояние 120° -ного типа при $T_N \approx 70 \text{ K}$.

Сводные структурные и физические характеристики соединений YBO_3 приведены в таблицах 7 и 8.

Зависимости объемов перовскитовых подъячеек YBO_3 и температур Нееля от сорта ионов типа B (Ti, V, Cr, Mn, Fe) и зависимости объемов перовскитовых подъячеек YBO_3 от толеранс-факторов приведены на рисунках 7 и 8, соответственно.

Таблица 7 Структурные характеристики оксидов YBO_3 при 293 K [148-152]

YBO_3	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å ³)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å ³
YAlO_3	$Pnma$	$a = 5.330$ $b = 7.375$ $c = 5.180$ $V = 203.62$	50.91
YTiO_3	$Pbnm$	$a = 5.689$ $b = 5.335$ $c = 7.609$ $V = 230.95$	57.74
YVO_3	$Pbnm$	$a = 5.282$ $b = 5.614$ $c = 7.528$ $V = 223.26$	55.81

YCrO ₃	<i>Pnma</i>	$a = 5.330$ $b = 7.372$ $c = 5.781$ $V = 227.14$	56.79
YMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	$a = 6.155$ $c = 11.403$ $V = 374.13$	62.34
YFeO ₃	<i>Pnma</i>	$a = 5.595$ $b = 7.604$ $c = 5.279$ $V = 224.58$	56.14
YCoO ₃	<i>Pbnm</i>	$a = 5.123$ $b = 5.414$ $c = 7.346$ $V = 203.74$	50.94
YInO ₃	<i>Pbnm</i>	$a = 5.179$ $b = 5.515$ $c = 7.417$ $V = 211.85$	52.96

Таблица 8 Структурные характеристики оксидов YBO₃ при 293 К [148–152]

YBO ₃	Толеранс-фактор, t	Спонтанная поляризация при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; T_C , К	Магнитные свойства (AFM, FM); T_N , T_C , К
YAlO ₃	0.858	5.5; 914	AFM; 70
YTiO ₃	0.858	0.15; 973	AFM; 655
YVO ₃	0.874	– ; –	FM; –
YCrO ₃	0.797	– ; –	AFM; –
YMnO ₃	0.858	5.5; 914	AFM; 70
YFeO ₃	0.858	0.15; 973	AFM; 655
YCoO ₃	0.874	– ; –	FM; –
YInO ₃	0.797	– ; –	AFM; –

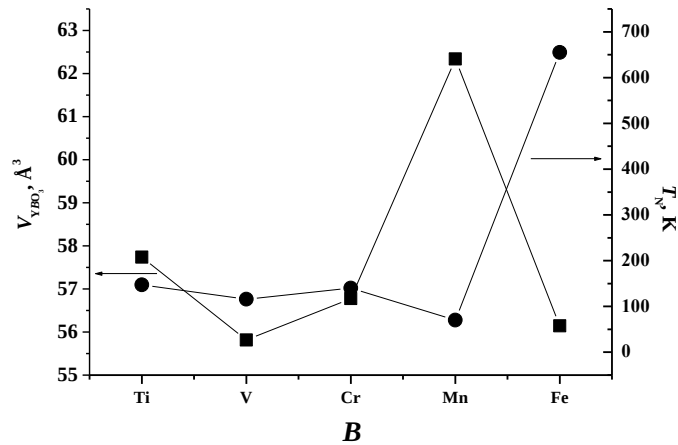


Рисунок 7 – Взаимосвязь объемов перовскитовых подъячеек YBO_3 и температур магнитных фазовых переходов

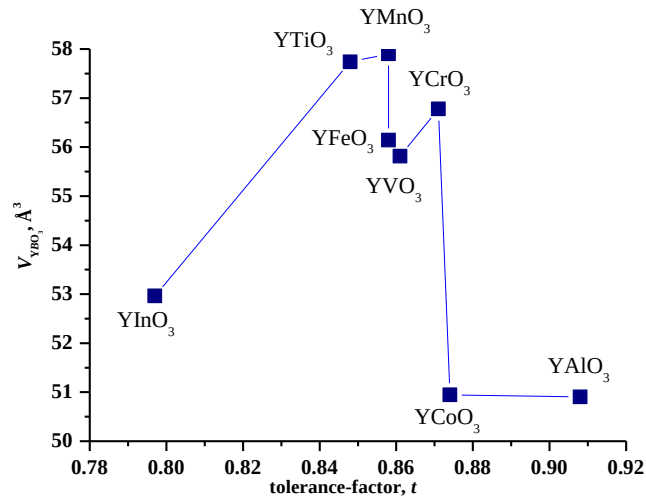


Рисунок 8 – Зависимости объемов перовскитовых подъячеек YBO_3 от толеранс-факторов

Проведенный анализ литературных данных показывает, что двойные оксиды ABO_3 , где $A = La, Y, Bi$ обладают богатым потенциалом для реализации мультиферроидных и магнитотранспортных свойств.

Сопоставление кристаллохимических параметров (t -фактора, объемов подъячеек, типов координационных полиэдров) позволяет обоснованно подойти к выбору базовых объектов исследования $LaMnO_3$, $YMnO_3$, $BiFeO_3$, целенаправленная модификация дефектности и нестехиометрии которых

открывает пути к созданию новых функциональных материалов с заданными характеристиками.

1.5. Разработка методов определения нестехиометрических параметров для перовскитов, содержащих d -элементы в качестве катионов с переменной валентностью

Нестехиометрия как отклонение от бездефектного состава характерна практически для любых соединений. Так как параметры нестехиометрии определяют реальное структурное состояние и соответствующие физико-химические свойства материалов, важен контроль параметров нестехиометрии [1, 2]. Среди таких методов контроля наиболее применимы методы химического анализа, в том числе и рентгеноспектральные методы. Обычно эффекты нестехиометрии наблюдаются методом электронной микроскопии по существованию плоскостей кристаллографического сдвига [3, 4] и изменениям свойств (например, электропроводности). Влияние нестехиометрии особенно четко проявляется в марганецсодержащих перовскитах [5-18]. В частности, варьирование параметров нестехиометрии в LaMnO_3 и в твердых растворах на его основе, изучено в многочисленных работах [19-22]. В составах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-z}$ предполагается, что при ионе A^{2+} соответственная часть ионов Mn^{3+} переходит в четырехвалентное состояние при сохранении стехиометрии. В общем случае нарушение стехиометрии в составах AMnO_3 допускается по катионам типа А, Мп и анионам О.

В одной из первых работ [23] для твердых растворов типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с замещением ионов La на двухвалентные элементы Ca, Sr или Ba выявлен эффект колоссальной магнеторезистивности, наблюдаемый при $x = 0.2 - 0.4$. Этот эффект связывается с существованием в данных твердых растворах ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с концентрациями, соответствующими концентрациям ионов La^{3+} и ионов типа A^{2+} . Соотношения концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} определяют механизмы транспортных свойств в магнитных полях. От нестехиометрии LaMnO_3 так же, как и от состава твердых растворов на основе LaMnO_3 с

разновалентными ионами типа А, зависит температура ян-теллеровского фазового перехода T_{JT} .

Вместо создания твёрдых растворов с гетеровалентным замещением ионов La в LaMnO_3 , в которых существуют и взаимодействуют обменным взаимодействием через кислород ионы Mn^{3+} (магнитный) и Mn^{4+} (немагнитный) нами созданы нестехиометрические составы $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, в которых в зависимости от x присутствуют в определённых концентрациях ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , что, в свою очередь, определяет свойство колоссальной магнеторезистивности. Создание нестехиометрических составов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$ может приводить к формированию кристаллических фаз с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в разных концентрациях, в зависимости от исходного состава, вида прекурсоров, а также от температур, времён, атмосферы отжига, то есть от термодинамической предыстории, которые определяют виды и концентрации дефектов. Можно ожидать, что свойства таких нестехиометрических составов будут подобны свойствам твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (А – Ca, Sr или Ba) нестехиометрических составов.

Составы $(1-c)\text{LaMnO}_3 - c\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$, где $c = 0,3; 0,42; 0,5$ и $0,7$, синтезировали в предположении, что стехиометрический LaMnO_3 с La^{3+} обуславливает и трёхвалентное состояние марганца Mn^{3+} , а нестехиометрический $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$ – четырёхвалентное состояние марганца Mn^{4+} . Общая химическая формула таких твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)\text{O}_{3-z}$, где $x = 0.1; 0.14; 0.17$ и 0.23 . Определение количества связанного в перовскитовой структуре La осуществляли на стадии уточнения атомных структур $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ [24]

Важнейшим элементом исследований нестехиометрических составов является достоверное определение истинного состава изучаемых объектов. К настоящему времени выделены следующие способы: химический анализ составов (титрование), спектральный анализ (рентгеноспектральный и оптический) [20-22, 25-44]. К сравнительно новым способам определения

параметров нестехиометрии относятся: анализ соотношений интегральных интенсивностей дифракционных отражений рассеяния рентгеновских лучей [45] и анализ параметров решетки с учетом упругих межатомных связей [46, 47].

В [20-22, 26] достоверно определено валентное состояние ионов Mn в керамических Mn-содержащих образцах с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Относительное содержание ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} получено подгонкой экспериментальных Mn2p-спектров наложением теоретических спектров.

В [27] предложена новая методика титриметрического определения содержания ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в сложных оксидах $A_{1-x}B_xMnO_{3+\delta}$. Для соединений $LaMnO_{3.12}$ и $SrMnO_{2.97}$ доля ионов Mn^{4+} составила 0.23 и 0.949, соответственно. Химические методы анализа использованы авторами [28-31] для определения концентрации ионов Mn^{4+} в нестехиометрическом $LaMnO_{3+\lambda}$. Показано, что содержания ионов Mn^{4+} меняется от 0 до 27 % в зависимости от окисления λ . Содержание ионов Mn^{4+} в $La_{1-x}Mn_{1-y}O_{3\pm\delta}$ определено с помощью метода йодометрии в работах [32-37].

В работах [38-44] особое внимание уделено определению нестехиометрии по кислороду в твердых растворах $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Ga_xO_{2.5}$ — $SrFe_{1-x}Ga_xO_3$.

ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

2.1. Методологические аспекты выбора составов, прекурсоров и синтеза оксидных ферроиков

Современное материаловедение функциональных оксидов базируется на глобальных поисках и комплексных исследованиях перспективных соединений, пригодных для практического использования в электронной технике. Процесс разработки новых функциональных сред сопряжен с решением ряда взаимосвязанных научно-технических задач:

1. Выбор оптимального химического состава (индивидуальные стехиометрические или нестехиометрические фазы, а также многокомпонентные твердые растворы с различной или изоморфной кристаллической структурой)
2. Выбор морфологического состояния (монокристаллы, поликристаллические порошки, плотная керамика, эпитаксиальные тонкие пленки, гетероструктуры, сверхрешетки и наноструктурированные ансамбли).
3. Разработка прецизионной технологии получения (выращивание монокристаллов, классический твердофазный синтез либо химические методы из жидкой фазы и прекурсоров).

Важнейшую роль в этом процессе играет многоуровневая характеристика материалов, среди которой приоритетное значение имеют прецизионные методы структурного анализа на всех стадиях технологического цикла. Особый интерес исследователей привлекают области фазовых переходов, вблизи которых наблюдаются экстремальные значения диэлектрических, упругих и магнитных характеристики. Среди многообразия кристаллических структур (перовскита, ильменита, пироклора, гексагональных и тетрагональных вольфрамовых бронз) наибольшую привлекательность представляют марганецсодержащие перовскитоподобные фазы и гексагональные редкоземельные двойные оксиды типа $RMnO_3$. В данных матрицах реализуются

уникальные комбинации сегнетоэлектрических, магнитных, сегнетоэластических, полупроводниковых и сверхпроводящих свойств, востребованные при конструировании приборов микро- и наноэлектроники нового поколения.

Из анализа литературы установлено, что методы синтеза оксидных ферроиков охватывает широкий спектр технологических подходов. Традиционным и наиболее массовым остается твердофазный синтез, осуществляемый при варьировании термодинамических параметров (температуры, давления, времени выдержки, газовой атмосферы), а также с применением интенсифицирующих воздействий (ультразвуковой обработки, радиационного облучения и механохимической активации). Помимо этого, находят применение взрывной синтез, условия микрогравитации и жидкофазные химические методики, включая золь-гель технологии на основе металлоорганических комплексов, полимерных матриц и гликолевых гелей.

2.2. Особенности технологических регламентов синтеза оксидных ферроиков

Твердофазный метод. Классическая технология начинается с гомогенизации мелкодисперсной шихты, в качестве которой используют оксиды, карбонаты, нитраты, оксалаты и другие легкоразлагающиеся соли переходных металлов. Ключевым условием является подбор модификаций исходных реагентов с минимальной энергией активации реакций. В последние годы значительное развитие получили исследования кинетики структурообразования в режиме *in situ*, реализуемые методами высокотемпературной рентгеновской и нейтронной дифракции.

Быстрый жидкофазный обжиг. На первой стадии процесс идентичен традиционному твердофазному смешению, однако на этапе термообработки образец подвергается кратковременному (в течение 5–10 мин) нагреву выше температуры плавления хотя бы одного из компонентов. Образующаяся эвтектическая жидкая фаза интенсифицирует массоперенос и ускоряет твердофазные реакции, позволяя получать высокоплотную керамику.

Механохимическая активация (МА). Метод основан на высокоэнергетическом помоле стехиометрических смесей в планетарных или вибрационных мельницах. Интенсивное измельчение кристаллитов и их пластическая деформация стимулируют межатомный массоперенос и химическое взаимодействие на микро- и наноуровне, что позволяет снизить температуры последующего синтеза. При достижении критической площади межзеренных контактов скорость экзотермической реакции возрастает лавинообразно, переводя процесс в режим самоускоряющегося горения.

Влажные химические методы. Получение прекурсоров из жидких растворов химическими путями обладает рядом технологических преимуществ:

- достижение высокой гомогенности распределения компонентов на молекулярном уровне;
- прецизионный контроль дисперсности с получением субмикронных порошков;
- повышенная реакционная способность осажденных соединений, снижающая температуры фазообразования.

К основным жидкофазным методам относятся золь-гель синтез, соосаждение и сорбция.

Синтез из металлических комплексов и метод Печини. Методики базируются на достижении максимальной однородности растворов и предотвращении сегрегации катионов за счет их хелатирования органическими кислотами (лимонной, винной, щавелевой, яблочной). В методе Печини ионы металлов иммобилизуются в жесткой полимерной трехмерной сетке полиэфиров. Такая полимерная матрица блокирует диффузию и локальное разделение компонентов вплоть до стадии выжигания органической составляющей при высоких температурах.

Для приготовления качественных образцов в рамках настоящей работы были задействованы как сухие, так и влажные методы: классический твердофазный синтез, совместное осаждение гидроксидов и золь-гель технологии. В качестве ключевых объектов исследования выбраны модельные

системы и твердые растворы на базе классических оксидных ферроиков LaMnO_3 , YMnO_3 и BiFeO_3 . Для твердофазного синтеза использовали высокочистые компоненты: $\text{La}(\text{OH})_3$ (ч.д.а.), La_2O_3 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.), MnO_2 (о.с.ч.), Mn_2O_3 (о.с.ч.), Bi_2O_3 (ч.), PbO (ч.д.а.) и NaCl (ч.).

2.3. Синтез LaMnO_3 разными методами

Исследуемые образцы были получены методом *in situ* из прекурсоров, приготовленных различными методами, непосредственно в температурной камере на рентгеновском дифрактометре.

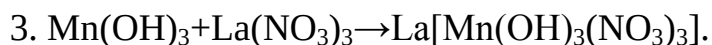
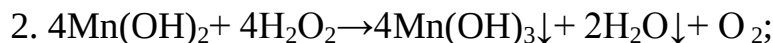
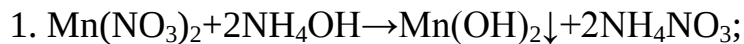
Контроль фазообразования проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ($U=35\text{kV}$, $I=36\text{mA}$) с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения. Методом θ - 2θ в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ снимались рентгенограммы образцов непосредственно при разных температурах синтеза. В данной работе использована система автоматизации серийного дифрактометра ДРОН-3М, позволяющая вести регистрацию дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей от исследуемого материала в режиме шагового сканирования детектора и образца.

Все, полученные в дискретном режиме, профили обрабатывались с помощью компьютерной программы PowderCell, версии 2.3, 2.4. Powder Cell – это программа для моделирования кристаллических структур и вычисления соответствующих рентгенограмм для поликристаллических образцов. Критерием правильности созданной модели структуры является вычисленная порошковая дифрактограмма. Это означает, что одно из важных требований – прецизионные измерения дифракции рентгеновского излучения на исследуемом образце выполняется.

Метод сорбции. Прекурсор LaMnO_3 получали методом сорбции при $T = 0^\circ\text{C}$ по следующей схеме: раствором гидроксида аммония осаждали из раствора нитрата марганца (II) гидроксид марганца, который затем окисляли в гидроксид марганца (IV) с помощью перекиси водорода. Промытый осадок гидроксида марганца (IV) соединяли с раствором нитрата лантана соответствующей

концентрации при постоянном перемешивании в течение часа. Осадок созрел в течение суток, затем просушивался.

Процесс образования конечного продукта при охлаждении и постоянном перемешивании проходил по схеме:



Далее процессы фазообразования наблюдались непосредственно в температурной камере на рентгеновском дифрактометре с регистрацией дифракционных картин при разных температурах синтеза в интервале $20 < T_{\text{син}} < 900^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при высушивании осадка после синтеза методом сорбции показал, что он является рентгеноаморфным. Дифракционные профили LaMnO_3 , полученного методом сорбции представлены на рисунке 9.

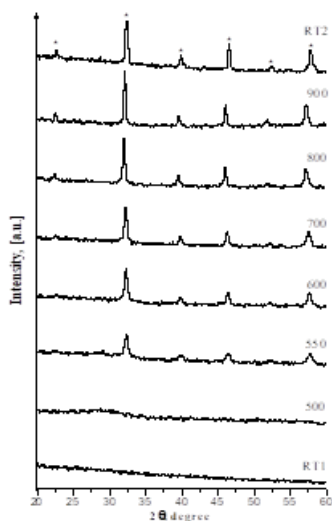
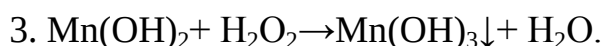
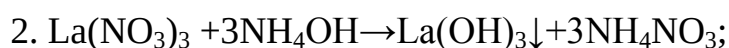
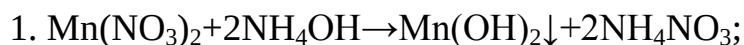


Рисунок – 9. Рентгендифракционные профили при разных температурах обжига прекурсора $\text{La}[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3]$, приготовленного методом сорбции. На рисунке символами обозначены: – LaMnO_3 ; о – MnO_2 ; RT1 – дифракционный профиль исходных прекурсоров при комнатной температуре; RT2 – дифракционный профиль образца после охлаждения до комнатной температуры

Метод совместного осаждения. LaMnO_3 методом совместного осаждения получали по следующей схеме при $T = 0^\circ\text{C}$: стехиометрические соотношения растворов нитратов марганца и лантана соединяли с гидроксидом аммония. Образовавшийся осадок обрабатывали перекисью водорода и прокачивали.



Полученный осадок просушивали при $T = 120^\circ\text{C}$. Далее процессы фазообразования наблюдались непосредственно в температурной камере на рентгеновском дифрактометре с регистрацией дифракционных картин при разных температурах синтеза в интервале $20 < T_{\text{син}} < 900^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при высушивании осадка после синтеза методом осаждения гидроксидов показал, что он является рентгеноаморфным. Дифракционные профили LaMnO_3 , полученного методом совместного осаждения представлены на рисунке 10. Видно, что на рентгенограммах помимо основной фазы LaMnO_3 , присутствует небольшое количество примесных фаз ($\sim 10\text{-}15\%$), в основном в виде продуктов термического разложения гидроксидов.

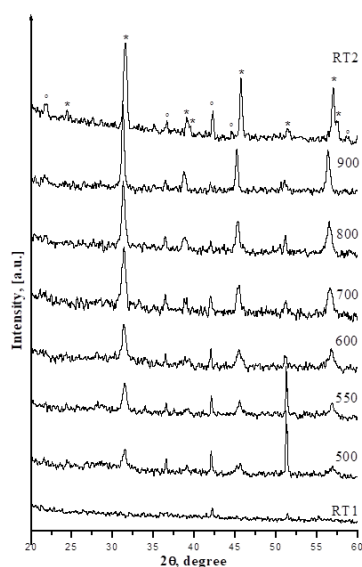


Рисунок – 10. Дифракционные профили при разных температурах обжига ($500 \leq T_{\text{анн}} \leq 900^\circ\text{C}$) прекурсоров LaMnO_3 , приготовленных методом совместного осаждения. На рисунке символами обозначены: – LaMnO_3 ; о – MnO_2 ; RT1 – дифракционный профиль исходных прекурсоров при комнатной температуре; RT2 – дифракционный профиль образца после охлаждения до комнатной температуры

Золь-гельный метод. Еще один образец LaMnO_3 был синтезирован золь-гель методом из нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой глицерина в качестве органической матрицы. Глицерин образует с лантаном комплексы (глицераты), сходные по строению с незамкнутыми краун-эфирами, кроме того, из-за большой кислотности, глицерин обладает более высокой хелатирующей способностью. Нитраты металлов растворяли в дистиллированной воде, затем при постоянном перемешивании прибавляли глицерин. При нагревании происходила полимеризация и образовывался гель, в котором катионы металлов жестко зафиксированы химическими связями и находятся далеко друг от друга, это обеспечивает большую однородность и сохраняет катионы от слипания. Полученный гель высушивали при 70°C в течение суток. Порошковый образец, приготовленный золь-гельным методом, оказался рентгеноаморфным при комнатной температуре.

Дифракционные профили LaMnO_3 , полученного золь-гельным методом представлены на рисунке 11.

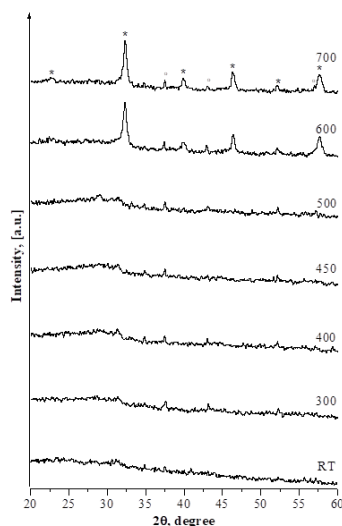


Рисунок 11. – Дифракционные профили при разных температурах ($300 \leq T_{\text{annealing}} \leq 700^\circ\text{C}$) обжига прекурсоров LaMnO_3 , приготовленных из золь-гель смесей. На рисунке символами обозначены: – LaMnO_3 ; о – MnO_2 ;

RT1 – дифракционный профиль исходных прекурсоров при комнатной температуре; RT2 – дифракционный профиль образца после охлаждения до комнатной температуры

Синтез нестехиометрического твердого раствора $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$. Приготовить составы с разным содержанием ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} валентного можно не только путем неизовалентного замещения ионов лантана занимающих позицию ионов типа А, но и путем варьирования методов приготовления образцов с возможным контролем содержания разновалентных ионов марганца. В нашей работе синтезировались составы 11 образцов в предположении электронейтральности составов (таблица 9):

Таблица 9. Заложенная химическая формула $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$

N п/п	$(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$	$x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	Химическая формула
1	$\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$	—	$\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$
2	0.9LaMnO_3	$0.1\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.967}\text{Mn}_{0.9}^{3+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{O}_3$
3	0.8LaMnO_3	$0.2\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.933}\text{Mn}_{0.8}^{3+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{O}_3$
4	0.7LaMnO_3	$0.3\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3$
5	0.6LaMnO_3	$0.4\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.867}\text{Mn}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{O}_3$
6	0.5LaMnO_3	$0.5\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.833}\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3$
7	0.4LaMnO_3	$0.6\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}^{3+}\text{Mn}_{0.6}^{4+}\text{O}_3$
8	0.3LaMnO_3	$0.7\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.767}\text{Mn}_{0.3}^{3+}\text{Mn}_{0.7}^{4+}\text{O}_3$
9	0.2LaMnO_3	$0.8\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.733}\text{Mn}_{0.2}^{3+}\text{Mn}_{0.8}^{4+}\text{O}_3$
10	0.1LaMnO_3	$0.9\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}^{3+}\text{Mn}_{0.9}^{4+}\text{O}_3$
11	—	$\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$

В качестве исходных оксидов использовали La_2O_3 , Mn_2O_3 и MnO_2 . В начале были приготовлены 2 шихты согласно химическим реакциям:



Первая шихта, из оксидов La_2O_3 и Mn_2O_3 ручным помолотом в керамической ступке со спиртом смешивалась в течение 1 часа. Вторая шихта была приготовленная аналогичным способом из оксидов La_2O_3 MnO_2 . Затем шихты

подвергались механоактивации, используя шаровую планетарную мельницу высокоэнергетического помола АГО-2 (рисунок 12), технические характеристики которой приведены в таблице 10. В барабан установки помещали приготовленный порошок, шарики из ZrO_2 диаметром 8 мм общей массой 200 грамм с небольшим количеством спирта. Помол производили в течение 20 минут при частоте вращения барабана 1820 об/мин. Из полученных порошков на электронных весах приготовили 11 образцов массой по 3 грамма каждый с $x = 0 - 1$, $\Delta x = 0.1$.

Таблица 10. Технические характеристики АГО-2

Режим работы	дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Размер частиц на выходе, мкм	0.5–3
Количество и объем барабанов, мл	2*135
Мелющие тела	шары
Диаметр мелющих тел, мм	8
Охлаждающая жидкость	Вода
Частота вращения барабанов в переносном движении, об./мин	1820
Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, m/s^2	600
Мощность электродвигателя, кВт	1.5
Габаритные размеры (длина/ширина/высота), мм	550/365/645
Масса, кг	95

На следующем этапе все полученные шихты образцов ручным помолком перемешивались в керамической ступке в течение 1 часа со спиртом. Затем каждый состав был разделен пополам и прессовался в таблетки диаметром 1 сантиметр и высотой 1.5 миллиметра при давлении 4.9 МПа. На

заключительном этапе был проведен высокотемпературный синтез образцов в 2 этапа. Сначала образцы синтезировались в течение 2 часов при температуре $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем эти же образцы синтезировались в течение 5 часов при той же температуре. Нагрев образцов осуществлялся от комнатной температуры до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Между этими этапами проводился рентгенодифракционный анализ.



Рисунок – 12. Установка АГО-2

Синтез BiFeO_3 Исследуемые порошки феррита висмута BiFeO_3 синтезировали из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 квалификации «ч.д.а.» в молярном соотношении 1:1 по стандартной керамической технологии двухстадийным синтезом. На первой стадии смесь исходных оксидов $m = 150\text{ г}$, загружали в барабаны внутренним диаметром 63 мм шаровой мельницы АГО-2 с шарами из ZrO_2 диаметром 8 мм и общей массой 200 гр. К смеси добавляли этанол в качестве дисперсионной среды и измельчали 4 ч. Частота вращения барабанов 1820 об/мин. По окончании диспергирования содержимое барабанов сушили в сушильном шкафу для испарения спирта. Для подбора температуры первой стадии синтеза (t_1) из полученной смеси измельченных оксидов прессовали пробники и исследовали методом РФА, исходя из того, чтобы после первой

стадии получался материал с максимально возможным содержанием основной фазы BiFeO_3 и минимальным содержанием непрореагировавших оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 или примесей муллита и силленита. Оптимальные режимы первой стадии синтеза $t_1 = 850^\circ\text{C}$, 10 ч. Поскольку на первой стадии синтеза образуется продукт типа «кора-ядро», перед второй стадией материал предварительно перешихтовывали (измельчали синтезированные столбики) для лучшей твердофазной реакции оставшихся прекурсоров. Далее состав спекали повторно при температуре $t_2 = 850^\circ\text{C}$ в течение 10 ч [А3].

Полученный состав делили на две части – первую исследовали как порошок, вторую – в виде керамических таблеток. Для получения механоактивированных керамических таблеток синтезированный порошок еще раз диспергировали в среде этанола 15 мин в АГО-2. Керамические таблетки получали путем прессования порошка и дальнейшего обжига. Навески порошка с добавлением небольшого количества этилового спирта перетирали в ступке, помещали в пресс-формы, ставили их под пресс (рис. 13).

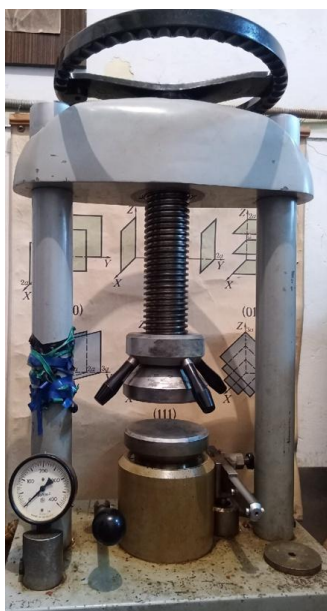


Рисунок 13.— Установка для прессования керамических таблеток BiFeO_3

После прессования таблетки спекали при температуре 870°C в течение 3 ч. Параметры полученных таблеток приведены в таблице 11.

Таблица 11. Параметры исследуемых керамических таблеток BiFeO_3 .

Образец	Без механоактивации	Механоактивированный
$m, 10^{-3} \text{ кг}$	1.753	1.875
$d, 10^{-3} \text{ м}$	11.5	11.7
$h, 10^{-3} \text{ м}$	2.9	2.9
$V, 10^{-7} \text{ м}^3$	3.0	3.1
$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	5.8	6.0

Синтез нестехиометрического $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$. Объектами исследования выступали керамики, изготовленные на основе нестехиометрического состава феррита висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$, $\Delta x = 0.05$). Для синтеза использовали стандартные оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 (не хуже ч.д.а.). Величина $\delta = 1.5x$ вычислена из условия электронейтральности получаемых соединений. Подготовленные смеси исходных оксидов просушивали в сушильном шкафу и прессовали в цилиндрические диски ($\varnothing 11 \text{ мм}$) под давлением $\sim 5 \text{ МПа}$. Синтез происходил последовательным двойным отжигом в муфельной печи при температурах $T_1 = 810^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 3 \text{ ч}$) и $T_2 = 850^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 2 \text{ ч}$) с промежуточным помолом. Скорость нагрева составляла 10°C/min с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Для контроля процесса формирования кристаллической структуры исследуемых образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ на каждой стадии синтеза и после спекания проводился рентгендифракционный анализ.

Твердофазный синтез. $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$. Составы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $0.05 \leq x \leq 0.30$ и шагом $\Delta x = 0.05$ и $x = 0.50$ готовились методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовались оксиды Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и PbO с химической чистотой не менее 99.9 %. Перед приготовлением исследуемых образцов реактивы дополнительно проверялись методом рентгеноструктурного анализа. Синтез

образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа проводился обжигами при температурах $T_1 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (3 h) и $T_2 = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч).

Синтез нестехиометрических составов $\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_3$. Приготовлен две партии образцов $\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_3$ с $x = 0 - 0.1$ и $\Delta x = 0.02$. Для снижения температуры синтеза во вторую партию образцов добавляли 1 масс. % NaCl/

2.4. Методы характеристики образцов

В качестве основных методов применялись следующие методы.

Рентгеноструктурный анализ. Особое место в изучении оксидных перовскитов занимают методы рентгеноструктурного анализа, которые позволяют решать широкий круг вопросов, направленных на установление зависимостей состав–технология–структура–свойства [155, 156 36, 199]. При этом решаются следующие задачи: определение фазового состава как исходных реактивов, так и промежуточных и конечных продуктов реакций синтеза; установление симметрии кристаллических фаз; определение параметров элементарных ячеек вместе с величинами спонтанных деформаций; исследование доменной текстуры в керамике; определение качества спекания по специальным структурным критериям; изучение влияния различных внешних воздействий на структурное состояние поликристаллических образцов и т.д.

Структурные методы характеристики различных функциональных материалов (сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков, высокотемпературных сверхпроводников, полупроводников, ионных проводников и т.д.) необычайно важны как на стадиях синтеза этих материалов, так и в процессе их использования в различных устройствах.

Необходимые требования к методам структурных исследований:

- надежность и достоверность определения параметров структуры;
- экспрессность и дешевизна эксперимента.

Получение рентгендифракционных профилей синтезированных нами образцов проводилось на дифрактометре ДРОН–3М ($U = 35 \text{ kV}$, $I = 36 \text{ mA}$) на CuK_α – излучении (Ni фильтр) методом Брэгга-Брентано (θ – 2θ) в интервале $20 \leq 2\theta \leq 75$ град. пошаговым угловым сканированием образец-детектор (шаг (2θ) = 0.02 град., $\tau = 1 \text{ с.}$). Температурные измерения проводились с использованием рентгеновской приставки УВР-1200 в интервале температур от комнатной до 700 – 1180 °С. Температура поддерживалась регулятором температуры ВРТ с точностью ± 0.5 °С. Дифракционные профили обрабатывались с помощью компьютерной программы PowderCell, версии 2.4 и 2.3 [157 200]. Точности определения линейных параметров ячеек составляли $\pm 0.001 \text{ \AA}$, а угловых – 0.05 град. Профильные факторы неустойчивости (R_p) использовались как критерии уточнения структурных параметров.

Рентгеноспектральный анализ. Для определения элементного состава полученных нами образцов использовался метод *рентгеноспектрального анализа*. Исследования порошковых образцов проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре третичных спектров (РФС – 002), разработанном и изготовленном в научно – исследовательском институте Южного федерального университета (НИИФ ЮФУ). Рентгенооптическая схема спектрометра «РФС-002» построена на базе полного внешнего отражения рентгеновского излучения. Спектрометр «РФС-002» представляет собой устройство, в котором первичное рентгеновское излучение (рентгеновская трубка БС-11, Ag, $\sim 7,5 \text{ Вт}$) возбуждает в молибденовой фольге (толщина $\sim 300 \text{ мкм}$) вторичное излучение. С помощью оригинального коллиматора, состоящего из двух пластин SiO_2 марки КУ-1, вторичное излучение падает на образец под скользящими углами (менее 1°) и возбуждает рентгеновскую флуоресценцию в образце. Для пробы вторичное излучение от молибденовой фольги является первичным, в то время как вторичное излучение пробы в общей рентгенооптической схеме является третичным, с чем и связано название спектрометра. При этом флуоресцентное излучение исследуемого вещества регистрируется в направлении нормали к поверхности образца

полупроводниковым энергодисперсионным детектором (Si-Pin Si(Li) 160 эВ). Таким образом, в этой спектрометрической схеме достигается оптимальное соотношение «сигнал/шум», вовлекается большая часть атомов пробы (за счет широкого пучка излучения и скользящего угла падения) и тем самым достигается высокая чувствительность прибора в определении элементного состава.

Количественные соотношения элементов для некоторых образцов подтверждены методом рентгеноспектрального анализа на рентгеновском спектрометре EDAX-DX-95.

Химический состав образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ проверялся на рентгенфлуоресцентном TXRF-спектрометре РФС-001 (MoK_α -излучение) с детектором Amptek с энергетическим разрешением приблизительно 180 eV. Регистрация и обработка спектров рентгеновской флуоресценции осуществлялась в программе UniverRS. Уточнение содержания PbFeO_3 для составов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ проводилось по экспериментальным данным рентгеновской флуоресценции ионов Bi и Pb.

Измерения диэлектрической проницаемости ε' проводились в ходе непрерывного нагрева или охлаждения со скоростью 3-6 К/мин при частотах от 1 Гц до 1 МГц с использованием управляемого компьютером иммитансметра E7-20.

Магнитные измерения проведены Dr. Korolkov D. в Forschungszentrum Jülich на магнитометре MPMS (Quantum Design) в области температур от 0 до 350 К.

Микроструктура образцов проводилась на свежих сколах керамики в ЦКП ЮНЦ РАН (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/501994/>) с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Для снятия эффектов зарядки и улучшения качества съемки перед анализом был нанесен проводящий металлический слой в магнетронной напылительной установке Quorum SC7620. При этом механической обработке сколы не подвергались. Фотографии

получены в режиме высокого ускоряющего напряжения и низкого тока пучка (ЭНТ = 20 kV, $I_{\text{probe}} = 20$ pA). Рабочее расстояние составляло 8–9 mm.

Для исследования *радиопоглощающих свойств* использовалась установка, включающая три взаимозаменяемых генератора колебательной частоты (перекрывают диапазон частот 3.2–12 GHz), индикатор коэффициента стоячей волны (КСВН) и ослабления, широкополосную несимметричную микрополосковую линию (МПЛ) как измерительную ячейку. Образец размещался на поверхности ячейки в области центрального проводника. С целью определения потерь энергии в образце МПЛ работала в режиме бегущей волны. При этом согласованная нагрузка 50 Ohm подключалась к выходу МПЛ для уменьшения отражения волны от конца волноводного тракта. Исследования проводились при комнатной температуре без термостатирования. Для получения *спектров излучения* использовались приемные антенны штыревого или кольцевого типа, СВЧ – диода и индикатора. В качестве индикатора использовался цифровой вольтметр. *Мессбауэровские спектры* измерены с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице Cr. Модельная расшифровка осуществлялась в программе SpectRelax. Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$

2.5. Теоретический расчет среднего параметра перовскитовой ячейки в зависимости от параметров нестехиометрии

Для количественной оценки вакансионной дефектности и уточнения химических формул сложных оксидов со структурой перовскита необходим вывод расчетного соотношения, связывающего средний параметр элементарной ячейки a с коэффициентами нестехиометрии x и y .

В соответствии с кристаллохимической концепцией [153], присутствие в перовскитовой матрице катионов различного сорта, например,, в системах типа $A_{1-y}A'_yB_{1-x}B'_xO_3$) индуцирует сильную анизотропию локальных катион-анионных связей: межатомные расстояния $B\text{--}O$ оказываются сжатыми, тогда как расстояния $A\text{--}O$ – растянутыми. Для каждой конкретной пары «катион — анион» существует оптимальное (равновесное) расстояние, соответствующее

длине «ненапряженной» связи, которая определяется природой взаимодействующих атомов и их координационным числом (КЧ) по кислороду. Повышение КЧ ведет к усилению катион-катионного и анион-анионного электростатического отталкивания, что увеличивает равновесную длину связи (деформацию ненапряженных связей). Реальные межатомные расстояния $B-O$ и $A-O$ устанавливаются на уровне, соответствующем минимуму упругой энергии кристалла [153].

Применим данный подход для вывода зависимостей нестехиометрических параметров x и y [A5]..

Пусть для кристалла имеем N_B и $N_{B'}$ атомов типа B и B' , соответственно. Их сумма равна $N_B + N_{B'} = N$, примем, что число атомов $N_{B'}$ намного меньше числа атомов N_B :

$$N_{B'} \ll N_B \quad (*)$$

У атомов B и B' координационное число по кислороду равно 6, поэтому имеем $6N_{B'}$ связей типа $B'O(B)$. У ячейки, содержащей атом B' имеется 6 соседних ячеек, в которых расположен атом B , но не B' в силу условия (*). Тогда имеем еще $6N_{B'}$ связей типа $(B')OB$. N_B ячеек могли бы иметь $6N_B$ связей типа BOB , но таких связей в действительности $6N_B - 6N_{B'}$.

Запишем вклад в полную энергию решетки атомов B и B' :

$$\varepsilon_{B'B} = 6N_{B'}U_{B'O(B)} + 6N_{B'}U_{(B')OB} + 6(N_B - N_{B'})U_{BOB},$$

Энергия, отнесенная к одной ячейке,

$$\varepsilon_B = \frac{\varepsilon}{N} = 6xU_{B'O(B)} + 6xU_{(B')OB} + 6(1 - x)U_{BOB},$$

где

$$U_{B'O(B)} = \frac{1}{2}k_{B'}\left(\frac{a}{2} + U_1 - l_{B'}\right)^2;$$

$$U_{(B')OB} = \frac{1}{2}k_B\left(\frac{a}{2} - U_1 - l_B\right)^2;$$

$$U_{BOB} = \frac{1}{2}k_B\left(\frac{a}{2} - l_B\right)^2,$$

здесь $l_{B'}$, l_B – ненапряженные B' –О и B –О расстояния, $k_{B'}$, k_B – жесткости связей B' –О и B –О, a – параметр приведенной перовскитовой ячейки, U_1 – малые смещения атомов B и B' из идеальных позиций.

Аналогичные рассуждения проведем для атомов A и A' . Пусть для кристалла имеем N_A и $N_{A'}$ атомов типа A и A' , соответственно. Их сумма равна $N_A + N_{A'} = N$, примем, что число атомов $N_{A'}$ намного меньше числа атомов N_A :

$$N_{A'} \ll N_A \quad (**)$$

У атомов A и A' координационное число по кислороду равно 12, поэтому имеем $12N_{A'}$ связей типа $A'O(A)$, $12N_{A'}$ связей типа $(A')OA$ и $12N_A - 12N_{A'}$ связей типа AOA .

Запишем вклад в полную энергию решетки атомов A и A' :

$$\varepsilon_{A'A} = 12N_{A'}U_{A'O(A)} + 12N_{A'}U_{(A')OA} + 12(N_A - N_{A'})U_{AOA},$$

Энергия, отнесенная к одной ячейке,

$$\varepsilon_A = \frac{\varepsilon}{N} = 12yU_{A'O(A)} + 12yU_{(A')OA} + 12(1 - y)U_{AOA},$$

где

$$U_{A'O(A)} = \frac{1}{2}k_{A'}\left(\frac{a}{\sqrt{2}} + U_2 - l_{A'}\right)^2;$$

$$U_{(A')OA} = \frac{1}{2}k_A\left(\frac{a}{\sqrt{2}} - U_2 - l_A\right)^2;$$

$$U_{AOA} = \frac{1}{2}k_A\left(\frac{a}{\sqrt{2}} - l_A\right)^2,$$

здесь $l_{A'}$, l_A – ненапряженные A' –О и A –О расстояния, $k_{A'}$, k_A – жесткости связей A' –О и A –О, a – параметр приведенной перовскитовой ячейки, U_2 – малые смещения атомов A и A' из идеальных позиций.

Полная энергия, приходящаяся на одну ячейку, равна

$$\begin{aligned} \varepsilon = \varepsilon_B + \varepsilon_A = & 3k_B \left(\frac{a}{2} - l_B \right)^2 (1-x) + 3 \left[k_{B'} \left(\frac{a}{2} + U_1 - l_{B'} \right)^2 + k_B \left(\frac{a}{2} - U_1 - l_B \right)^2 \right] x + \\ & + 6k_A \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - l_A \right)^2 (1-y) + 6 \left[k_{A'} \left(\frac{a}{\sqrt{2}} + U_2 - l_{A'} \right)^2 + k_A \left(\frac{a}{\sqrt{2}} - U_2 - l_A \right)^2 \right] y. \end{aligned} \quad (1)$$

Продифференцировав уравнение (1) по a , U_1 и U_2 и приравняв производные к нулю

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial U_1} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial U_2} = 0,$$

получим зависимости

$U_1 = f(a, x, k_B, k_{B'}, l_B, l_{B'})$ и $U_2 = f(a, y, k_A, k_{A'}, l_A, l_{A'})$, подставив их в $\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = 0$, найдем зависимость среднего параметра a от нестехиометрических коэффициентов x и y , длин межатомных связей и коэффициентов жесткости связей.

Используя эти выражения можно найти зависимость среднего параметра a от нестехиометрических коэффициентов x и y (приведен в главе 3)

Прежде чем использовать формулу (2) для нахождения среднего параметра приведенной перовскитовой ячейки определим жесткости связей, воспользовавшись эмпирической формулой [154]:

$$k_A = \eta' \frac{n_A}{Z_A} \left(\frac{\chi_A \chi_O}{l_A^2} \right)^{\frac{3}{4}},$$

где n_A – валентность иона A ; Z_A – координационное число по кислороду; χ_A и χ_O – электроотрицательности химических элементов; η' – постоянная. Аналогично записываем остальные коэффициенты жесткости связей:

$$k_{A'} = \eta' \frac{n_{A'}}{Z_{A'}} \left(\frac{\chi_{A'} \chi_O}{l_{A'}^2} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad k_B = \eta' \frac{n_B}{Z_B} \left(\frac{\chi_B \chi_O}{l_B^2} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad k_{B'} = \eta' \frac{n_{B'}}{Z_{B'}} \left(\frac{\chi_{B'} \chi_O}{l_{B'}^2} \right)^{\frac{3}{4}}.$$

В [153] коэффициенты жесткости связей пропорциональны формальным валентностям ионов и определяются как $k_A = \frac{n_A}{4}\gamma$, $k_{A'} = \frac{n_{A'}}{4}\gamma$, $k_B = n_B\gamma$, $k_{B'} = n_{B'}\gamma$, где γ – постоянная.

ГЛАВА 3. МАНГАНИТ ЛАНТАНА LaMnO_3

3.1. Особенности *in situ* синтеза LaMnO_3 методом сорбции, совместного осаждения и из золь-гельсмесей

В нашей работе проведены исследования процессов синтеза LaMnO_3 из разных прекурсоров. Приготовленные прекурсоры помещались в температурную камеру на рентгеновском дифрактометре и нагревались от комнатной температуры до высоких температур (700 – 1180 °C) с записью дифракционных профилей при разных температурах T_i . Режим нагрева образцов был следующим: нагрев (20 °C/мин.) до $T_1 \rightarrow$ стабильная температура (10 мин.) $\rightarrow$ получение рентгенодифракционного профиля (Powder X-Ray Diffraction – PXRD) (15 мин.) $\rightarrow$ нагрев до следующей постоянной температуры T_2 и т.д. до максимальной температуры нагрева и PXRD регистрации дифракционного профиля. После охлаждения образца до комнатной температуры проводился PXRD образовавшегося LaMnO_3 .

Зависимости параметров элементарных ячеек перовскитовых фаз LaMnO_3 от температуры синтеза для образцов, полученных мокрыми химическими методами и методом твердофазных реакций представлены на рисунке 14.

Отметим, что процесс фазообразования LaMnO_3 методами соосаждения и сорбции начинается также с образования при низких температурах двух промежуточных фаз, соответствующих $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$

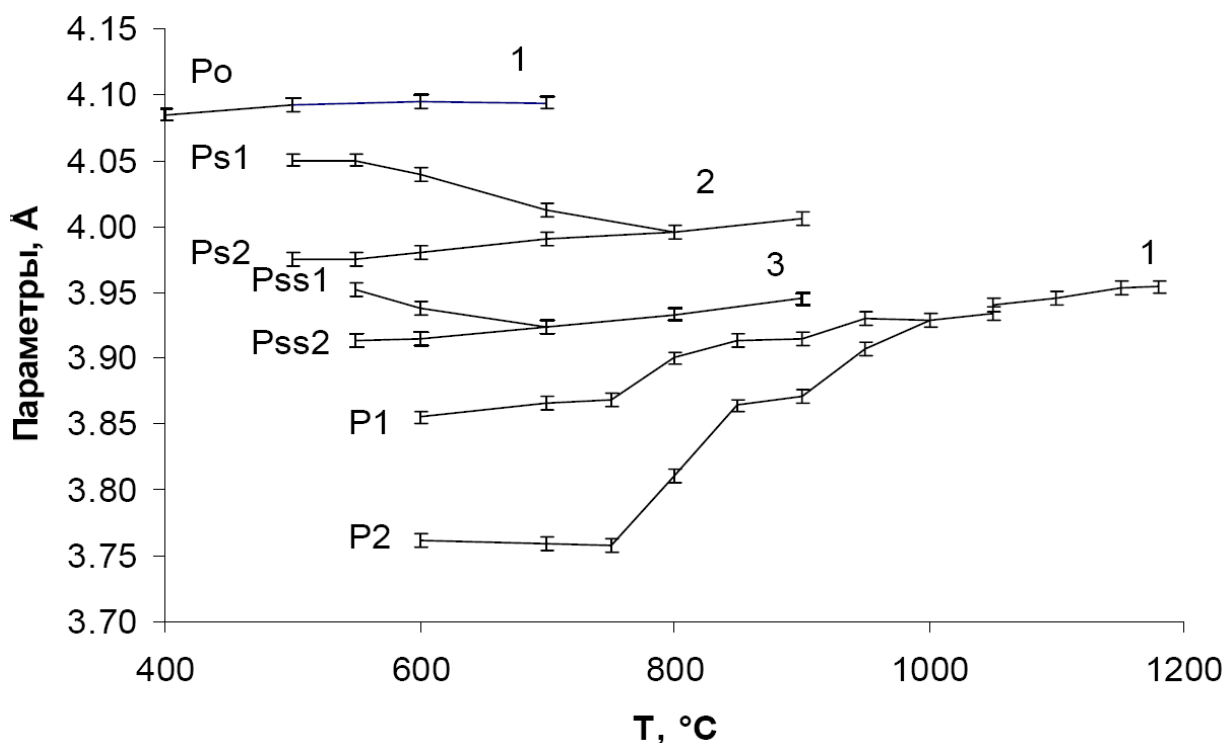


Рисунок 14 – Зависимости параметров элементарных ячеек LaMnO_3 от температуры синтеза: 1 – твердофазный синтез; 2 – метод сорбции; 3 – метод совместного осаждения

Видно, что процессы фазообразования протекают быстрее и в более узком температурном интервале (550-600 °C) в образцах, полученных методом совместного осаждения. Синтез образцов, полученных методом сорбции протекает в интервале 500-800 °C, а твердофазный синтез – от 400 до 1000 °C.

В таблице 12 представлены структурные параметры LaMnO_3 , полученного разными методами при комнатной температуре. Видно, что образцы, синтезированные из простых оксидных прекурсоров при комнатной температуре характеризуются орторомбической пространственной группой симметрии $Pnma$. Образцы, синтезированные методом сорбции и осаждения гидроксидов – пространственной группой симметрии $R-3c$. При комнатной температуре образцы LaMnO_3 , приготовленные методом совместного осаждения имеют более рыхлую структуру, о чем свидетельствует больший объем элементарной ячейки V_p .

Таблица 12 – Структурные параметры LaMnO_3 , приготовленного разными методами синтеза, при комнатной температуре

Симметрия	$Pnma$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Параметры	Твердофазный синтез	Сорбция	Соосаждение	Золь-гель
$a, \text{\AA}$	5.479(3)	5.507(3)	5.504(3)	5.506(3)
$b, \text{\AA}$	7.763(4)	–	–	–
$c, \text{\AA}$	5.523(3)	13.525(5)	13.338(5)	13.521(5)
$a_p = c_p, \text{\AA}$	3.889(3)	–	–	–
$b_p, \text{\AA}$	3.882(3)	–	–	–
$\beta_p, (^\circ)$	90.45(1)	–	–	–
$a_R, \text{\AA}$	–	3.897(3)	3.878(3)	3.896(3)
$\alpha_R, (^\circ)$	–	89.90(1)	89.71(1)	89.91(1)
$V_p, \text{\AA}^3$	58.73(2)	59.21(2)	58.34(2)	59.17(2)
$R_p, \%$	5.1	3.7	4.6	4.1

Известно, что длины связей $l(\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-})$ в $\text{MnO}_2 \approx 1.88 \text{ \AA}$, а $l(\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-})$ в $\text{Mn}_2\text{O}_3 \approx 2.00 \text{ \AA}$. Эти различия (при сохранении октаэдрического окружения Mn^{3+} и Mn^{4+} кислородом в процессе образования перовскитовых фаз P_1 и P_2) находят свое отражение в величинах a_1 и a_2 . Как можно видеть на рисунке 14, параметр ячейки фазы P_1 (a_1) изменяется достаточно монотонно с увеличением температуры, свидетельствуя об обычном, практически линейном, тепловом расширении, а параметр a_2 фазы P_2 резко увеличивается в интервале $750 < T < 850 \text{ }^\circ\text{C}$. Этот факт нами интерпретируется как результат увеличения заселенности кубооктаэдрических позиций перовскитовой структуры P_2 атомами La и переходом Mn^{4+} в Mn^{3+} . При этом на рентгенограммах наблюдается заметное уменьшение интенсивностей дифракционных отражений La_2O_3 -II, что свидетельствует о его связывании в перовскитовой структуре P_2 . При температурах $950 < T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ из фазы P_2 окончательно образуется фаза P_1 . При охлаждении образца до комнатной температуры сохраняется однофазный $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$.

3.2. Синтез LaMnO_3 из прекурсоров, приготовленных в мокрыми методами

In situ синтез LaMnO_3 из прекурсора $\text{La}[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3]$, приготовленного **методом сорбции**, проходил в интервале температур $20 < T < 900$ °С. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при высушивании осадка после синтеза **методом сорбции** показал, что он является рентгеноаморфным.

Анализ рентгендифракционных профилей (рис. 15) показал, что образование перовскитовой фазы LaMnO_3 начинается при температурах выше $T = 500$ °С. На рисунке 16 показан пример уточнения структуры LaMnO_3 при $T = 900$ °С. На рисунке 14 показаны зависимости параметра кубических ячеек (рис. 550 до 900 °С. Коэффициент линейного расширения LaMnO_3 , приготовленного методом сорбции равен $\alpha_a = 3.54 \cdot 10^{-5}$. Отметим, что отражение 200 во всем интервале температур сужается более чем в 2 раза, что свидетельствует о росте ОКР этой фазы. Для области температур $550 < T < 900$ °С приведены величины полуширин и интенсивностей перовскитовых отражений 200 и 111, а также величины относительных интенсивностей I_{200}/I_{111} (табл. 13)

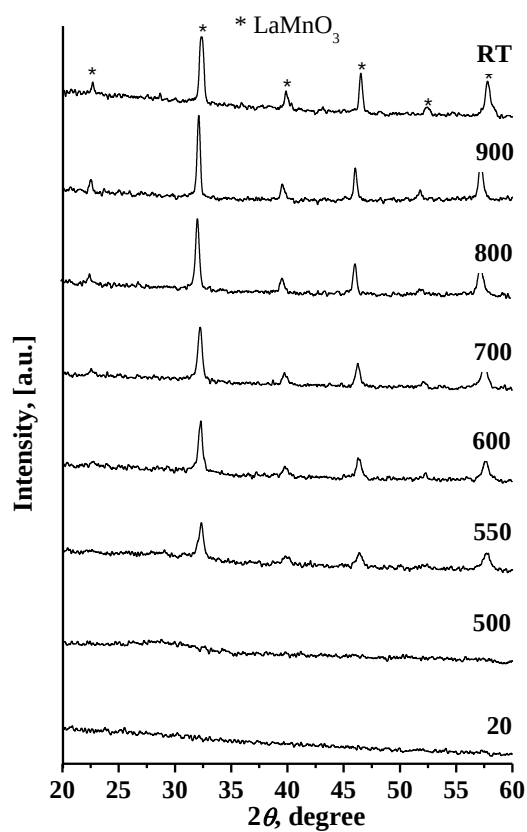


Рисунок 15 – Рентгендифракционные профили при разных температурах обжига прекурсора $\text{La}[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3]$, приготовленного методом сорбции. RT – дифракционный профиль образца после охлаждения до $T = 20$ °C

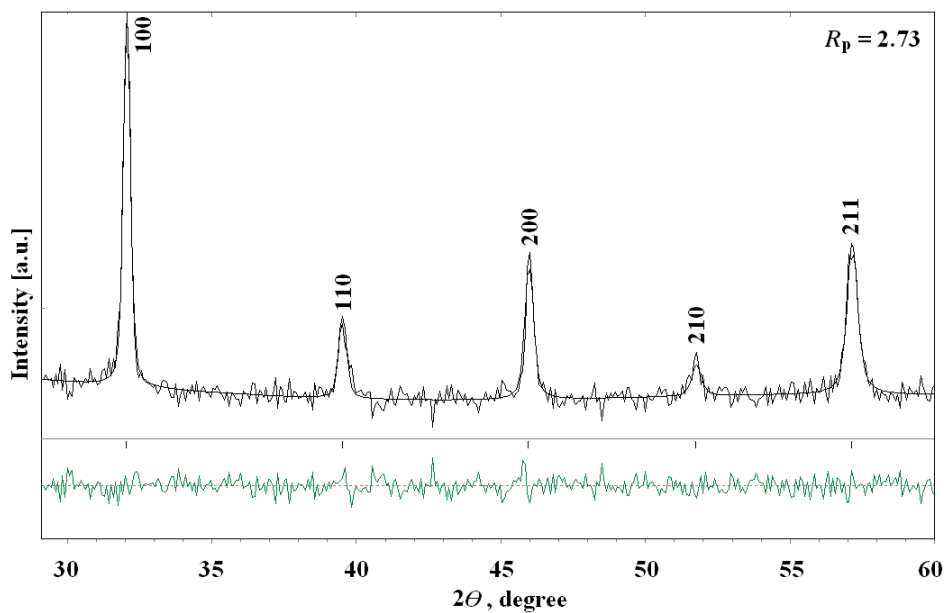


Рисунок 16 – Экспериментальный, теоретический и разностный дифракционные профили LaMnO_3 из прекурсора, приготовленного методом сорбции (температура $T = 900$ °C). Приведены индексы дифракции hkl и профильный фактор недоверности структуры R_p

Таблица 13 – Параметры кубических ячеек a , полуширины B_{111} и B_{200} и отношение интенсивностей I_{200}/I_{111} дифракционных отражений LaMnO_3 , приготовленного методом сорбции

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$B_{111}, \text{град}$	$B_{200}, \text{град}$	I_{200}/I_{111}
550	3,9101	0,76	0,69	1,83
600	3,9137	0,53	0,5	1,86
700	3,9224	0,48	0,425	1,90
800	3,9346	0,49	0,37	1,95
900	3,9469	0,39	0,3	2,03

Дифракционные профили LaMnO_3 при $20 \leq T \leq 900 ^\circ\text{C}$, полученного методом совместного осаждения, представлены на рисунке 17. Видно, что в образце помимо LaMnO_3 , присутствует небольшое количество примесных фаз ($\sim 10\text{--}15\%$), в основном в виде продуктов термического разложения гидроксидов.

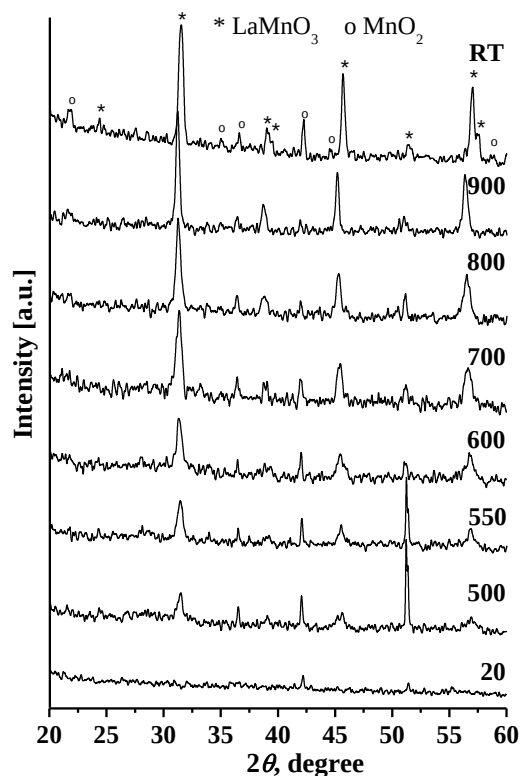


Рисунок 17– Рентгендифракционные профили LaMnO_3 , приготовленного методом совместного осаждения, при разных температурах (25 °C (внизу) – комнатная температура до нагревания прекурсора, 25 °C (вверху) – комнатная температура после нагревания образца)

На рисунке 17 показан пример уточнения структуры LaMnO_3 при $T = 900$ °С. Зависимости параметра кубической и полуширины брегговского отражения 200 кубической фазы LaMnO_3 от температуры обжига в области температур от 550 до 900 °С обнаруживают линейное увеличение параметра a перовскитовой подъячейки и уменьшение полуширины отражения 200 более чем в два раза, свидетельствуя о повышении однородности структурного состояния LaMnO_3 . Отметим, что образование перовскитовой монофазы LaMnO_3 в методе совместного осаждения начинается с $T = 600$ °С.

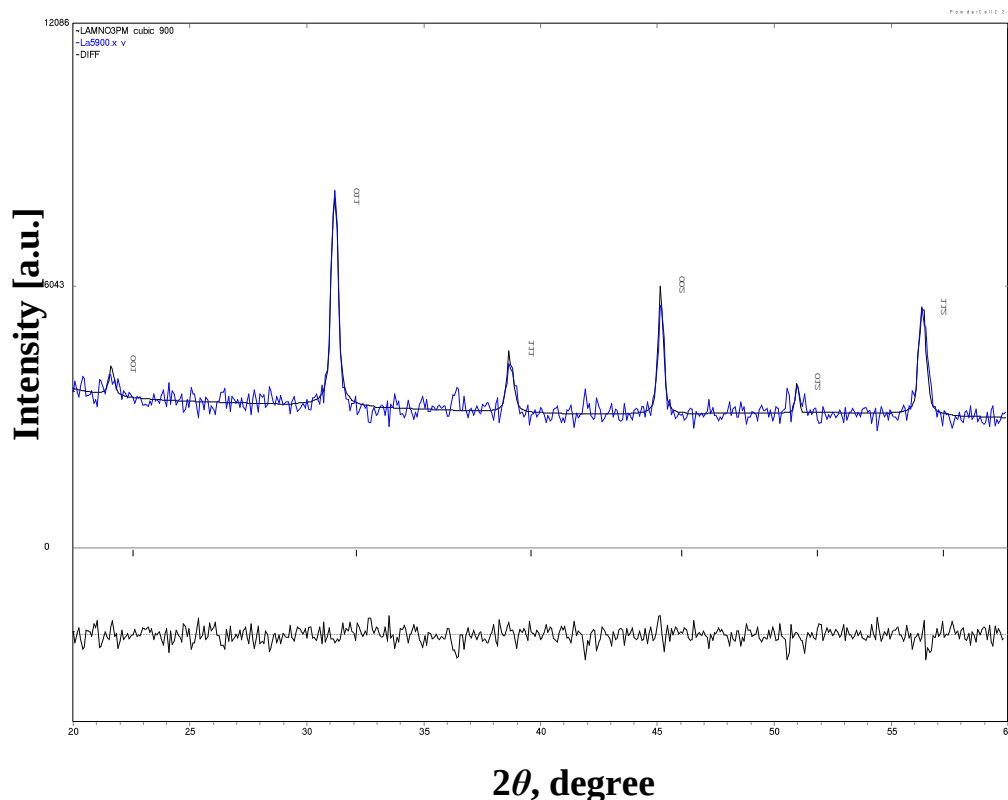


Рисунок 17 – Экспериментальный, теоретический и разностный рентгенодифракционные профили LaMnO_3 , приготовленного методом совместного осаждения, при $T = 900$ °С

Дифракционные профили LaMnO_3 при разных температурах, из прекурсора, полученного золь-гельным методом, представлены на рисунке 18. Образование перовскитовой кубической фазы LaMnO_3 происходит при $T = 600$ °С. Параметры перовскитовых ячеек при $T = 600$ и $T = 700$ °С равны 3.908 и 3.916 Å, соответственно. Кроме основной фазы LaMnO_3 , на рентгенограммах присутствуют рентгенодифракционные отражения,

соответствующие оксиду марганца MnO_2 ($\sim 10\%$). Пример уточнения структуры LaMnO_3 , приготовленного из золь-гель смеси при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ показан на рисунке 18.

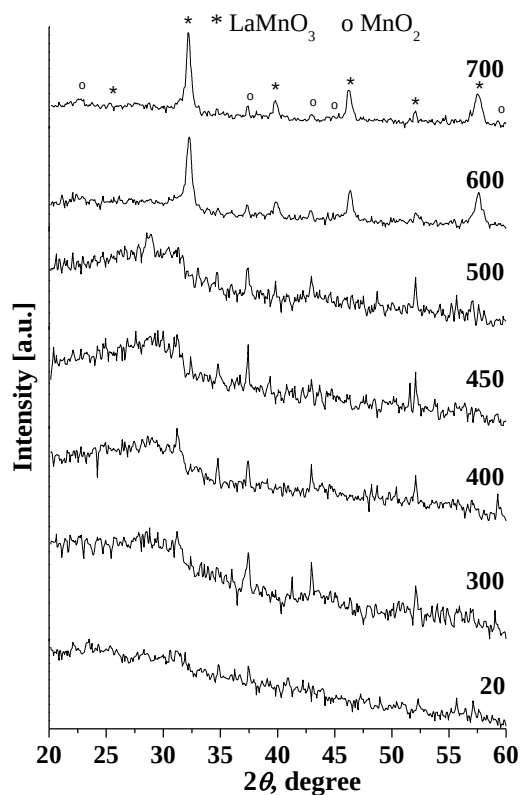


Рисунок. 18 – Фрагменты дифракционных профилей LaMnO_3 при разных температурах, из прекурсора, полученного золь–гельным методом

В таблице 14 представлены структурные параметры LaMnO_3 , приготовленного разными методами при комнатной температуре (результаты твердофазного синтеза LaMnO_3 ранее представлены в [159]). Образцы, синтезированные из простых оксидных прекурсоров при комнатной температуре характеризуются орторомбической пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$. Образцы, синтезированные методом сорбции и осаждения гидроксидов – пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$. При комнатной температуре образцы LaMnO_3 , приготовленные методом совместного осаждения имеют более рыхлую структуру, о чем свидетельствует больший объем элементарной ячейки V_p .

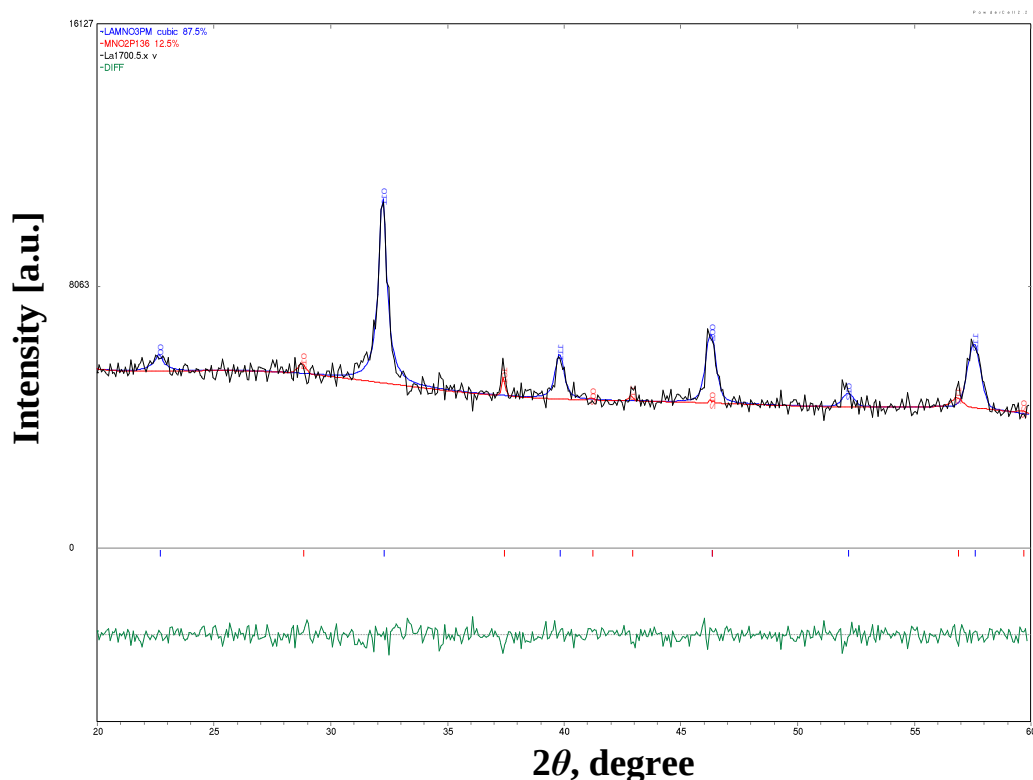


Рисунок 19. – Экспериментальный, теоретический и разностный рентгенодифракционные профили LaMnO₃, приготовленного из золь-гель смеси, при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Установлено, что процессы структурообразования LaMnO₃ протекают в более узком температурном интервале (550-600 °C) в образцах, полученных методом совместного осаждения. Синтез образцов, полученных методом сорбции протекает в интервале 500-800 °C, а твердофазный синтез – от 400 до 1000 °C.

Таким образом, проведенные нами исследования процессов структурообразования LaMnO₃ методом *in situ* позволили определить роль состояний прекурсоров при синтезах методами твердофазного синтеза, сорбции, совместного осаждения и из золь-гель смесей.

Определено, что в образцах, приготовленных мокрыми химическими методами, процессы образования перовскитовых фаз LaMnO₃ протекают при более низких температурах чем при твердофазном синтезе (золь-гель прекурсор – $500 < T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; прекурсоры, полученные методом совместного осаждения и

методом сорбции – при температурах $600 < T < 700$ °C и $700 < T < 800$ °C, соответственно).

3.3. Влияние нестехиометрии манганита лантана на валентное состояние ионов марганца

На рисунке 22 приведены рентгенодифракционные профили $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ с $x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ при комнатной температуре после отжига в течение 5 часов.

Для состава с $x = 0.1$ приведены индексы Миллера от плоскостей отражений (hkl), для состава с $x = 1$ стрелками показаны пики примесных фаз Mn_3O_4 . На рентгенодифракционном профиле $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре после $t = 2$ часа обнаружены примеси исходных прекурсоров и Mn_3O_4 , а при синтезе в течение 5 часов концентрация примесной фазы уменьшается, а небольшая концентрация Mn_3O_4 наблюдается при $x = 0.3; 0.5; 1$. Оксид Mn_3O_4 образуется по следующей схеме: оксида MnO_2 при температуре 500 °C переходит в оксид Mn_2O_3 ; оксид Mn_2O_3 при температуре 900 °C переходит в Mn_3O_4 .

В таблицах 15, 16 показаны результаты обработки дифракционных профилей образцов $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре $t = 2$ часа и $t = 5$ часов соответственно.

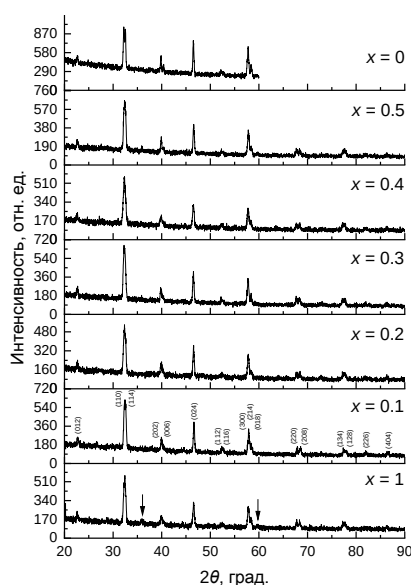


Рисунок 22 – Рентгенодифракционные профили $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре $t = 5$ часа

Параметры орторомбической и ромбоэдрической ячеек, связаны с моноклинной и ромбоэдрической перовскитовыми подъячейками следующими выражениями

Параметры a_R , α_R , a_p , c_p , b_p , β_p , V_p , V_R рассчитывались по следующим формулам:

$$\alpha_R = 2 \arcsin \left(\frac{3}{2 \sqrt{3 + \frac{c_H}{2a_H}}} \right); a_R = \frac{a_H}{2 \sin \left(\frac{\alpha_R}{2} \right)}; a_p = c_p = \frac{\sqrt{a_0^2 + c_0^2}}{2};$$

$$b_p = \frac{b_0}{2}; \beta_p = 2 \arccos \left(\frac{a_0}{2a_p} \right); V_p = \frac{a_0 b_0 c_0}{4}; V_R = \frac{\sqrt{3}}{12} a_H c_H.$$

На графиках зависимости полуширин $B(200)$ рентгенодифракционных отражения (200) от концентрации x полуширина для второй партии образцов уменьшается более чем в два раза, что приводит к увеличению областей когерентного рассеяния и совершенствованию кристаллитов. Обращает внимание, что для первой партии образцов при $x = 0$ образуется орторомбическая фаза $Pnma$, для повторного отжига во всем концентрационном интервале наблюдается ромбоэдрическая $R-3c$ фаза.

Таблица 15. Структурные параметры $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре $t = 2$ часов: a_{H} , c_{H} – параметры сверхструктурной ромбоэдрической решетки в гексагональной установке, a_{O} , b_{O} , c_{O} – параметры сверхструктурной орторомбической решетки, $a_{\text{p}} = c_{\text{p}}$, b_{p} и β_{p} – параметры и угол перовскитовой моноклинной подъячейки, V_{p} – объем ячейки, приходящийся на одну формульную единицу ABO_3 , R_{p} – профильный фактор недоверности

Пространственная группа симметрии	$PnmaI$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Концентрация x	0	0.3	0.5	0.7	1
a_{O} , Å	5,486	–	–	–	–
b_{O} , Å	7,775	–	–	–	–
c_{O} , Å	5,524	–	–	–	–
a_{H} , Å	–	5,512	5,512	5,510	5,512
c_{H} , Å	–	13,335	13,346	13,337	13,347
a_{R} , Å	–	3,881	3,884	3,880	3,882
$a_{\text{p}} = c_{\text{p}}$, Å	3.893	–	–	–	–
b_{p} , Å	3.888	–	–	–	–
β_{p} , deg	90,39	–	–	–	–
α_{R} , deg	–	89,52	89,56	89,38	89,56
V_{p} , Å ³	58,91	58,48	58,53	58,44	58,53
R_{p} , %	7,08	3,62	3,51	4,01	3,56

Таблица 16. Структурные параметры $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре, $t = 5$ часа: a_H , c_H – параметры ячейки ромбоэдрической фазы в гексагональной установке; a_R и α_R – параметры перовскитовой подъячейки; V_P – объем ячейки, приходящийся на одну формульную единицу ABO_3 ; $l(\text{Mn-O})$ – длина межатомной связи; C – концентрация перовскитовой фазы, R_p – профильный фактор недоверности.

Пространственная группа симметрии	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Концентрация x	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=1$
a_H , Å	5,519	5,511	5,515	5,512	5,514	5,515	5,512
c_H , Å	13,333	13,331	13,343	13,339	13,333	13,345	13,340
a_R , Å	3,885	3,881	3,884	3,882	3,883	3,884	3,882
α_R , deg	89,47	89,53	89,53	89,54	89,51	89,51	89,51
V_P , Å ³	58,62	58,44	58,57	58,50	58,52	58,58	58,50
$l(\text{Mn-O})$, Å	1,966	1,963	1,964	1,965	1,964	1,964	1,964
C , %	100	100	100	97,19	100	97,65	94,48
R_p , %	4,70	3,61	7,74	3,62	3,56	3,5	3,47

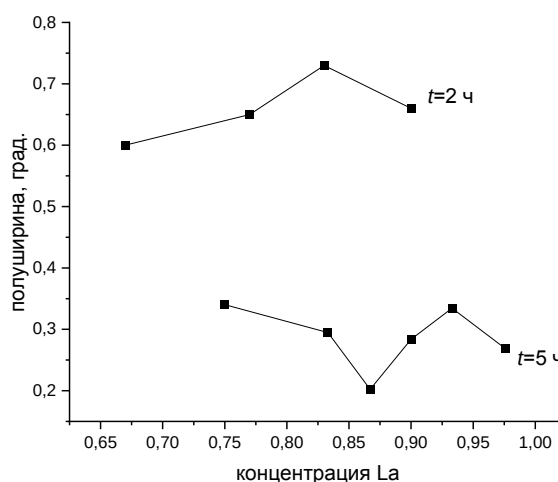


Рисунок 23 – Зависимости полуширин отражений типа 200 ромбоэдрической ячейки α_R от концентрации атомов La для системы твердых растворов $(1-x)\text{LaMnO}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$ при $t = 2$ и $t = 5$ часов.

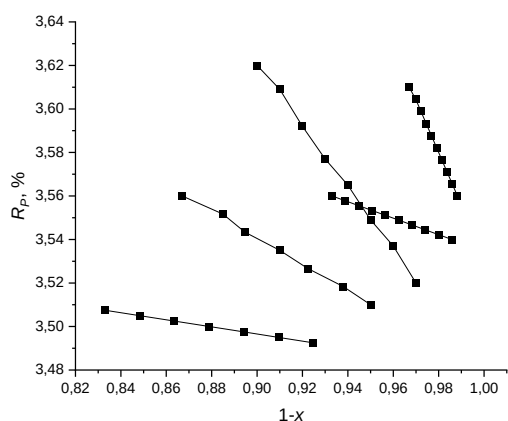


Рисунок 24 – Зависимости R_p -факторов от степеней заселенности La в перовскитовой структуре. Крайние левые точки (x_1) соответствуют составам исходных для синтеза смесей. Крайние правые (x_2) соответствуют минимальным значениям R_p . Кривые 1 - 5 соответствуют составам с $x_1=0.03; 0.07; 0.1; 0.13; 0.17$.

Установлено, что все изучаемые составы $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре характеризуются ромбоэдрической фазой с пространственной группой $R\bar{3}c$. Выявленная чувствительность профильного фактора недоверности R_p к заселенности перовскитовых структур атомами La позволила установить, что «стартовые» концентрации $(1-x_1)\text{La}$ в перовскитовой структуре повышаются до $(1-x_2)\text{La}$ (рисунок 24).

Таблица 17. Структурные параметры $(1-x)\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ при комнатной температуре, $t = 5$ часа: $1-x_1$ – заложенное в исходный для синтеза состав содержание La; $1-x_2$ – содержание La после синтеза, R_p – профильный фактор недоверности.

Симметрия	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Структурные параметры $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$	$1-x_1=0.967$	$1-x_1=0.933$	$1-x_1=0.900$	$1-x_1=0.867$	$1-x_1=0.833$
$1-x_2$	0.99	0.98	0.97	0.95	0.94
$R_p, \%$	3.56	3.54	3.53	3.51	3.49

В предположении бездефицитности по кислороду образующихся перовскитовых структур можно оценить соотношения Mn^{3+} и Mn^{4+} в синтезированных образцах. При $x_2 = 0.99$ $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.03$; при $x_2 = 0.98$ $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.06$; при $x_2 = 0.97$ $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.09$; при $x_2 = 0.95$ $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.15$; при $x_2 = 0.94$ $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.18$. Из литературы известно, что в зависимости от соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в $\text{La}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)\text{O}_{3-z}$ сильно изменяется температура фазового перехода между орторомбической и ромбоэдрической фазами: с увеличением концентрации $y(\text{Mn}^{4+})$ температуры таких переходов снижаются от 600 °C ($y = 0$) до комнатных ($y = 0.22$). В нашем эксперименте даже в образце с $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.03$ при комнатной температуре зарегистрирована ромбоэдрическая фаза.

3.4. Приготовление и характеристика нетехиометрического LaMnO_3

Содержание ионов Mn^{4+} в нетехиометрическом $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ определено с помощью метода йодометрии в работах [161-166]. В таблице 18 приведены атомные соотношения катионов в прекурсорах, экспериментально определенное соотношение методом ICP (induced coupled plasma) и содержание ионов Mn^{4+} (в % от общего содержания ионов Mn).

Таблица 18 . Состав нетехиометрических $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ [161]

La/Mn		Mn^{4+} , %	Химическая формула
1.0	0.98(1)	39(2)	$\text{La}_{0.93}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$
0.9	0.89(1)	31(2)	$\text{La}_{0.89}\text{MnO}_{2.99}$
0.8	0.80(1)	31(2)	$\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.85}$
0.7	0.67(1)	22(2)	$\text{La}_{0.67}\text{MnO}_{2.615}$

Для оценки возможностей определения в наших составах нетехиометрии по заселенности позиций типа A и кислорода мы провели исследования соответствующих модельных твердых растворов.

Представляет интерес исследование LaMnO_3 , в котором созданы вакансионные дефекты по содержанию катионов и анионов, чему соответствует разные отклонения от стехиометрии. Отклонения от стехиометрии в образцах LaMnO_3 вызывает частичные переходы Mn^{3+} в Mn^{4+} , подобно тому, как

осуществляются такие переходы при неизовалентном замещении ионов La в твердых растворах типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{MnO}_3$.

Вместо создания твердых растворов с неизовалентным замещением ионов La в LaMnO_3 , в которых существуют и взаимодействуют обменным взаимодействием через кислород ионы Mn^{3+} (магнитный) и Mn^{4+} (немагнитный), в настоящей работе планировалось создать нестехиометрические составы $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$, в которых в зависимости от x , y , z присутствуют в определенных концентрациях ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , что в свою очередь определяет свойства колоссальной магнеторезистивности.

Создание нестехиометрических составов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$ может приводить формированию кристаллических фаз с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в разных концентрациях в зависимости от исходного состава, вида прекурсоров, а также от температур, времен, атмосферы отжига (термодинамической предыстории), которые определяют виды и концентрации дефектов. Можно ожидать, что свойства таких нестехиометрических составов будут подобны свойствам твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A – Ca, Sr, Ba и т.д.).

В соответствие с задачами работы проведены исследования влияния нестехиометрии LaMnO_3 на содержание Mn^{3+} и Mn^{4+} . Обычно вариации содержания ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} достигаются путем создания твердых растворов с неизовалентным замещением ионов La. Для решения этой задачи потребовалась разработка метода контроля нестехиометрии в $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$ по рентгенодифракционным данным с определением концентраций катионов La и ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} в образцах. В качестве основного подхода использованы экспериментальные данные по синтезу LaMnO_3 из разных прекурсоров с регистрацией *in situ* рентгенодифракционных профилей [167].

3.4.1. Изменения стехиометрии LaMnO_3

Очевидно, что для достоверной характеристики составов необходимо применение соответствующих методик. В [167] приведена методика определения параметров нестехиометрии LaMnO_3 .

Определение отклонений от стехиометрии LaMnO_3 проводилось в высокотемпературных кубических фазах с использованием соотношений интегральных интенсивностей дифракционных отражений. теоретическое моделирование возможной нестехиометрии манганита лантана и анализ влияния нарушений стехиометрии LaMnO_3 на соотношения интегральных интенсивностей рентгенодифракционных отражений гомологических пар рефлексов 200 и 111. Основная формула структурной кристаллографии представляет собой зависимость структурной амплитуды $F(hkl)$ от функций атомного рассеяния f_j , которая, в свою очередь, зависит от позиционных параметров атомов в ячейке (x_j, y_j, z_j) :
$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$
 С

использованием программы PowderCell провели анализ для определения наиболее чувствительных рентгенодифракционных отражений к заселенностям позиций атомов в ячейке и провели анализ отношений интегральных интенсивностей этих отражений.

Использовались гомологические пары отражений для того, чтобы исключить влияние на интенсивности факторов приведения к абсолютной шкале, факторов поглощения, интегральности, поляризации и учесть факторы повторяемости. Таким образом, по соотношениям структурных факторов выбранных гомологических пар дифракционных отражений можно оценивать нарушения стехиометрии,

В частности, мы провели анализ влияния нарушений стехиометрии LaMnO_3 на соотношения интегральных интенсивностей рентгенодифракционных отражений гомологических пар рефлексов 200 и 111, и 110 и 200. Для кубических перовскитовых фаз в соотношениях структурных факторов в качестве параметров остаются лишь факторы заселенности кристаллографических позиций. Например, для соотношения I_{200}/I_{111} для кубической структуры состава $A_{1-x}B_{1-y}O_{3-z}$ выполняется соотношение:

$$\frac{I_{200}}{I_{111}} = K \left(\frac{(1-x)f_A + (1-y)f_B + (3-z)f_O}{(1-x)f_A - (1-y)f_B + (3-z)f_O} \right)^2, \quad \text{где} \quad K = \frac{xP_1L_1G_1p_1(200)}{xP_2L_2G_2p_2(111)} \quad (\text{при}$$

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $K = 0.61$), x, y, z – степени заселенности атомных позиций, которые могут варьироваться от 0 до 1.

Простым расчетом получается, что для кубической стехиометрической перовскитовой структуры LaMnO_3 $I_{200}/I_{111} = 2.104$. Для определения нестехиометрии по катионам A и B и кислороду нами рассмотрены разные варианты отклонений x, y от 1 (для катионов A, B) и z от 3 (для ионов O^{2-}). Мы рассмотрели 4 варианта возможной нестехиометрии LaMnO_3 (рис. 25):

1. $x = y = z = 0$ (LaMnO_3) – стехиометрия по катионам и анионам;
2. $x = y = 0$; $0 \leq z \leq 0.25$ (LaMnO_{3-z}) – стехиометрия по катионам и нестехиометрия по анионам;
3. $0 \leq x \leq 0.3$; $y = 0$; $z = 0$ ($\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$) – стехиометрия по катионам Mn и анионам и нестехиометрия по катионам La ;
4. $0 \leq x \leq 0.3$; $y = 0$; $z = 3x$ ($\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-z}$) – стехиометрия только по катионам Mn и нестехиометрия по катионам La и анионам;
5. $0 \leq x = y \leq 0.3$; $z = 0$ ($\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$) – стехиометрия по анионам и нестехиометрия по катионам La и Mn .

Проверка влияния нестехиометрии по кислороду составов $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ ($x = y = 1$) показала, что с увеличением δ I_{200}/I_{111} увеличиваются: от 2.104 ($\delta = 0$) до 2.127 ($\delta = 0.1$). Отношение I_{200}/I_{111} для состава $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ увеличивается от 2.34 ($x = 0.1$) до 3.12 ($x = 0.3$). I_{200}/I_{111} уменьшаются лишь для составов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ от 2.03 ($x = y = 0.1$) до 1.85 ($x = y = 0.3$).

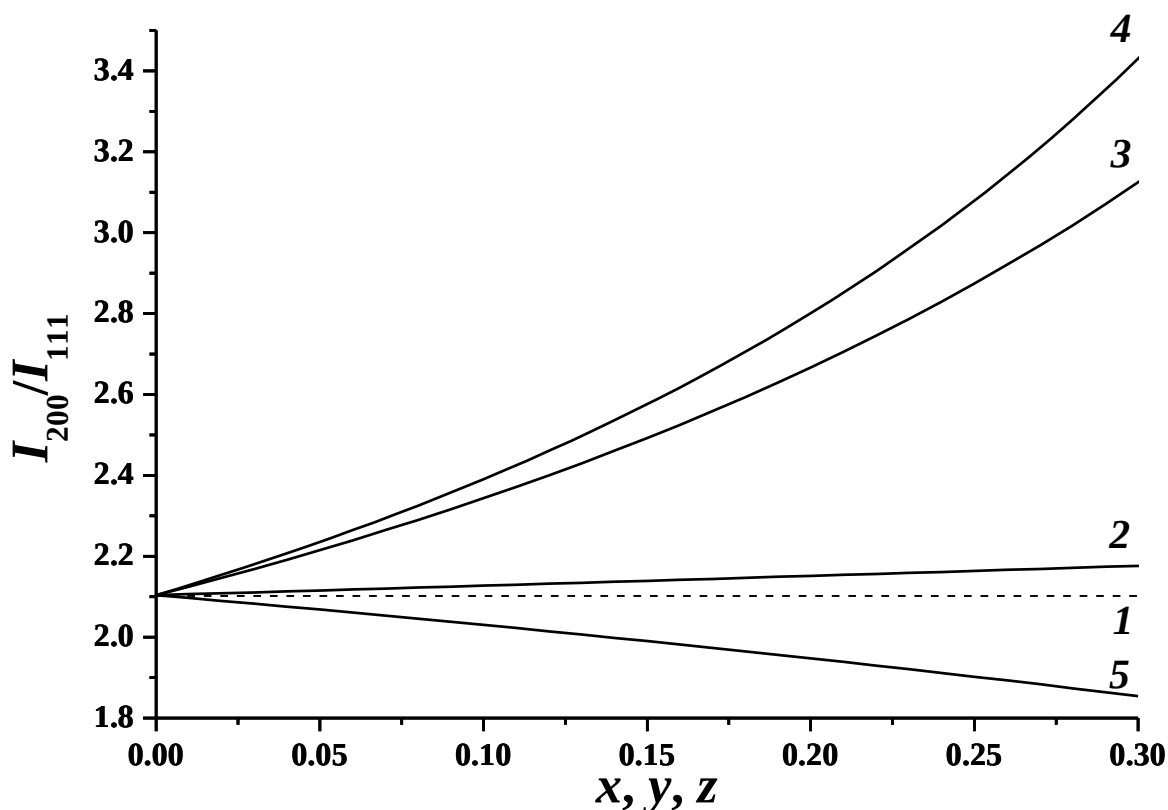


Рисунок 25 – Расчетные зависимости относительных интенсивностей $I_{200}/I_{111} = f(x, y, z)$: 1 – LaMnO_3 ; 2 – LaMnO_{3-z} ; 3 – $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$; 4 – $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-z}$; 5 – $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$

Установлено (рис. 26), что при твердофазном синтезе LaMnO_3 при $T = 1050^\circ\text{C}$ образуется $\text{La}_{0.85}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$. Стехиометрический LaMnO_3 образуется при $T = 1075^\circ\text{C}$, при $T = 1100^\circ\text{C}$ образуется $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, а при $T = 1180^\circ\text{C}$ – образуется $\text{La}_{0.94}\text{Mn}^{3+}_{0.82}\text{Mn}^{4+}_{0.18}\text{O}_3$. Из прекурсора, приготовленного методом совместного осаждения гидроксидов, стехиометрический LaMnO_3 образуется при $T = 780^\circ\text{C}$, при $T = 750^\circ\text{C}$ образуется $\text{La}_{0.85}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$, а при $T = 800^\circ\text{C}$ – $\text{La}_{0.96}\text{MnO}_3$. Из прекурсора, приготовленного методом сорбции, в интервале температур $600 < T < 900^\circ\text{C}$ стехиометрия меняется от $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ до $\text{La}_{0.85}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$, соответственно.

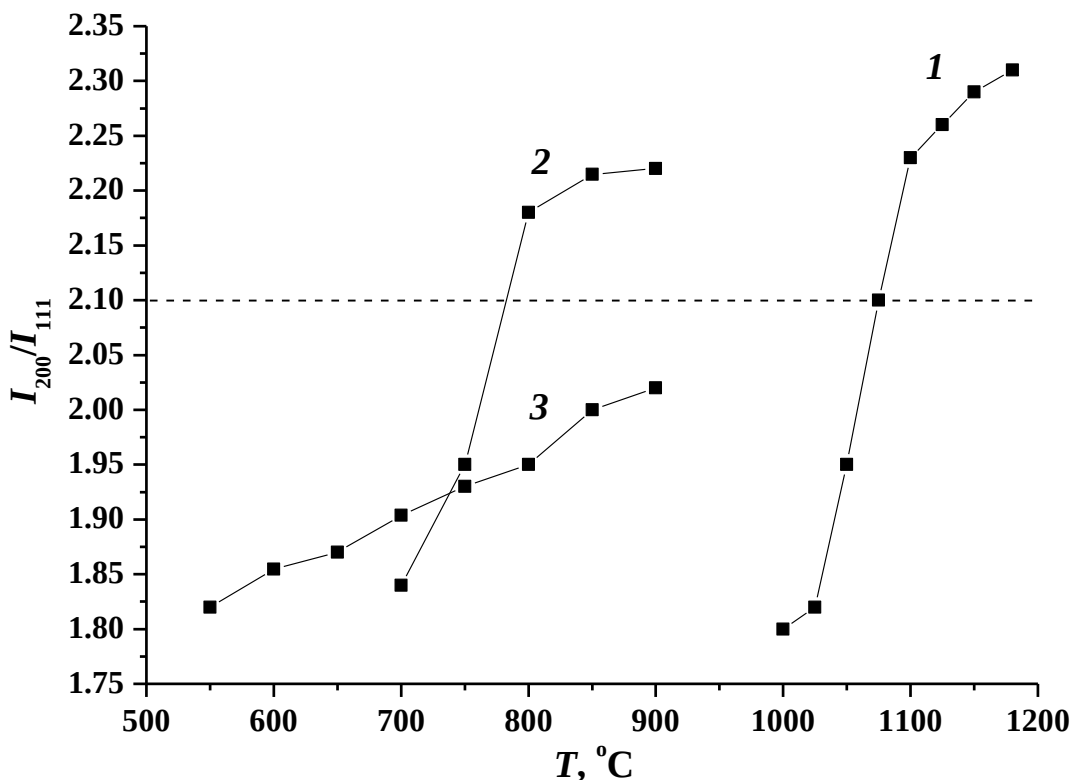


Рисунок 26 – Температурные зависимости отношений интегральных интенсивностей I_{200}/I_{111} перовскитовой фазы LaMnO_3 , приготовленного разными методами:

1 – твердофазный синтез; 2 – совместное осаждение; 3 – сорбция

В результате синтеза LaMnO_3 из разных прекурсоров, приготовленных методом твердофазной реакции и методами совместного осаждения и сорбции, в зависимости от температур синтеза образуются перовскитовые фазы с разными отклонениями от стехиометрии, что приводит к существованию при комнатной температуре фаз разной симметрии: орторомбической (твердофазный синтез) и ромбоэдрической (влажные методы синтеза).

Таким образом, нестехиометрическая фаза $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ при синтезе из прекурсоров, приготовленных влажными методами, образуется при температурах $T = 600^\circ\text{C}$ (совместное осаждение) и $T = 550^\circ\text{C}$ (метод сорбции). При повышении температуры нестехиометрическая кубическая фаза и проведен анализ влияния нарушений стехиометрии LaMnO_3 на соотношения интегральных интенсивностей рентгенодифракционных отражений гомологических пар рефлексов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (метод совместного осаждения)

переходит в фазу $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при $T = 780^\circ\text{C}$, а при использовании метода сорбции при всех температурах образуется кубическая нестехиометрическая фаза $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$. При твердофазном синтезе стехиометрический LaMnO_3 образуется при 1075°C .

3.4.2. Расчет нестехиометрических коэффициентов x и y для перовскитовых соединений $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y\text{O}_3$

Для перовскитовых соединений $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y\text{O}_3$ можно, воспользовавшись методикой расчета среднего параметра ячейки [169], определить нестехиометрические коэффициенты x и y .

Зависимость среднего параметра приведенной перовскитовой ячейки a от нестехиометрических коэффициентов x и y , длин межатомных связей и коэффициентов жесткости связей имеет вид:

$$a = \frac{2(k_B l_B + k_{B'} l_{B'} y) + 4\sqrt{2}(k_A l_A + k_{A'} l_{A'} x) - \frac{2(k_B^2 l_B - k_B k_{B'}(l_B + l_{B'}) + k_{B'}^2 l_{B'})y}{k_B + k_{B'}} - \frac{4\sqrt{2}(k_A^2 l_A - k_A k_{A'}(l_A + l_{A'}) + k_{A'}^2 l_{A'})x}{k_A + k_{A'}}}{(k_B + k_{B'} y) + 4(k_A + k_{A'} x) - \frac{(k_{B'} - k_B)^2 y}{k_B + k_{B'}} - \frac{4(k_{A'} - k_A)^2 x}{k_A + k_{A'}}} \quad (*)$$

Здесь $l_{A'}$, l_A и $l_{B'}$, l_B – ненапряженные $A'\text{--O}$, $A\text{--O}$ и $B'\text{--O}$, $B\text{--O}$ расстояния, соответственно, $k_{A'}$, k_A и $k_{B'}$, k_B – жесткости связей $A'\text{--O}$, $A\text{--O}$ и $B'\text{--O}$ и $B\text{--O}$, соответственно.

Для нахождения нестехиометрических коэффициентов x и y по эмпирической формуле [171] необходимо определить жесткости связей:

$$k_A = \eta' \frac{n_A}{Z_A} \left(\frac{\chi_A \chi_O}{l_A^2} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad k_{A'} = \eta' \frac{n_{A'}}{Z_{A'}} \left(\frac{\chi_{A'} \chi_O}{l_{A'}^2} \right)^{\frac{3}{4}},$$

$$k_B = \eta' \frac{n_B}{Z_B} \left(\frac{\chi_B \chi_O}{l_B^2} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad k_{B'} = \eta' \frac{n_{B'}}{Z_{B'}} \left(\frac{\chi_{B'} \chi_O}{l_{B'}^2} \right)^{\frac{3}{4}}.$$

где n_i – формальные валентности i -ых ионов; Z_i – координационные числа этих ионов; χ_i и χ_O – электроотрицательности i -ых ионов и кислорода; η' – постоянная.

Для расчета нестехиометрических коэффициентов x и y мы использовали величины электроотрицательностей ионов из [172].

По данным рентгеновской дифракции установлено, что синтезированный нами методом твердофазных реакций LaMnO_3 при комнатной температуре является нестехиометрическим с химической формулой $\text{La}_{0.94}\text{Mn}^{3+}_{0.82}\text{Mn}^{4+}_{0.18}\text{O}_3$ средний параметр перовскитовой ячейки которого, рассчитанный по формуле $a = \sqrt[3]{V_{\text{ABO}_3}}$, равен $a = 3.887 \text{ \AA}$.

Для соотношения между коэффициентами y и x , сохраняющее зарядовый баланс для соединения $A^{3+}_{1-x}A'^{3+}_xB^{3+}_{1-y}B'^{4+}_yO^{2-}_3$, получаем, что $y = 3x$. По жесткостям, длинам межатомных связей и среднему параметру перовскитовой подъячейки по формуле (*) получаем $x = 0.03$, $y = 0.09$, а уточненная химическая формула для манганита лантана – $\text{La}_{0.97}\text{Mn}^{3+}_{0.91}\text{Mn}^{4+}_{0.09}\text{O}_3$, то есть исследуемый образец содержит 9 % ионов Mn^{4+} .

Величина среднего параметра перовскитовой подъячейки может быть использована для оценки эффективного давления по зависимости среднего параметра перовскитовой ячейки от приложенного давления, полученной в [170] для стехиометрического LaMnO_3 (таблица 19), в котором Ян-Теллеровский переход происходит при давлениях меньше 18 GPa (рисунок 27). Нашему образцу с $a = 3.887 \text{ \AA}$ соответствует ян-теллеровский переход с эффективным давлением $P_{\text{эфф}} < 4.5 \text{ GPa}$.

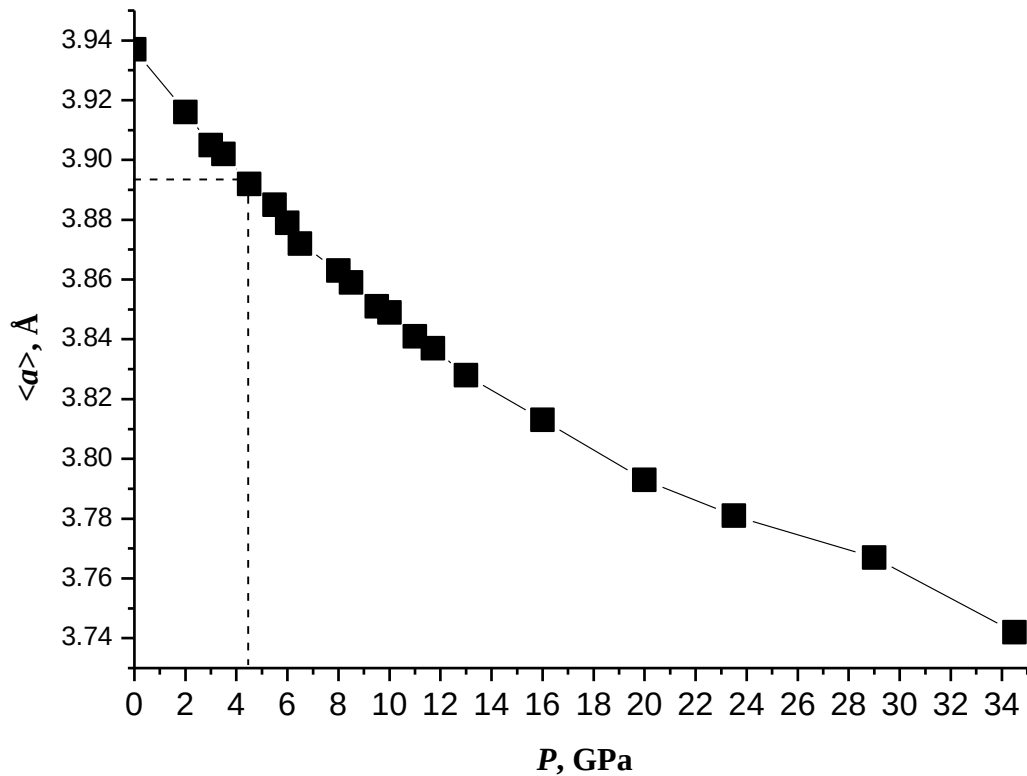


Рисунок 27 – Зависимость среднего параметра перовскитовой подъячейки стехиометрического LaMnO_3 от приложенного давления (построена по данным из работы [170 280])

Другим способом оценки содержания ионов Mn^{4+} в LaMnO_3 , которым можно воспользоваться, является анализ по теории протекания (percolation processes) [173-75] зависимости температур ян-теллеровского перехода от содержания в образце ионов Mn^{4+} . В соответствии с теорией протекания существует предельная (критическая) концентрация ионов Mn^{4+} в $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ (x_c), при которой ян-теллеровский фазовый переход не происходит.

Таблица 19. Структурные параметры стехиометрического LaMnO_3 при разных давлениях, из работы [170]

P , GPa	a/a_0	b/b_0	c/c_0	a_0 , Å	b_0 , Å	c_0 , Å	V , Å ³	$\langle a \rangle$, Å
0	1,000	1,000	1,000	5,720	7,705	5,539	61,03	3,937
2.0	0,989	0,998	0,997	5,657	7,686	5,522	60,03	3,916
3.0	0,983	0,997	0,996	5,623	7,680	5,517	59,55	3,905
3.5	0,982	0,996	0,995	5,617	7,676	5,512	59,42	3,902
4.5	0,978	0,994	0,994	5,594	7,659	5,504	58,95	3,892
5.5	0,973	0,994	0,993	5,566	7,662	5,501	58,64	3,885
6.0	0,971	0,993	0,992	5,554	7,652	5,495	58,38	3,879
6.5	0,967	0,992	0,991	5,531	7,645	5,491	58,05	3,872
8.0	0,963	0,991	0,991	5,508	7,632	5,486	57,66	3,863
8.5	0,961	0,990	0,990	5,495	7,628	5,484	57,46	3,859
9.5	0,957	0,988	0,990	5,474	7,616	5,481	57,12	3,851
10.0	0,956	0,988	0,990	5,466	7,613	5,483	57,04	3,849
11.0	0,952	0,986	0,989	5,448	7,596	5,479	56,67	3,841
11.7	0,950	0,986	0,989	5,431	7,596	5,479	56,50	3,837
13.0	0,946	0,983	0,989	5,411	7,572	5,476	56,09	3,828
16.0	0,940	0,978	0,988	5,377	7,536	5,471	55,42	3,813
20.0	0,935	0,972	0,985	5,345	7,489	5,453	54,58	3,793
23.5	0,933	0,967	0,981	5,337	7,453	5,435	54,05	3,781
29.0	0,930	0,963	0,978	5,320	7,418	5,417	53,44	3,767
34.5	0,925	0,959	0,968	5,291	7,390	5,362	52,41	3,742

В моделях оценок коэффициентов нестехиометрии, описанных выше, мы использовали некоторые предположения: 1) стехиометрия образцов по кислороду; 2) малость нестехиометрических коэффициентов; 3) упругое взаимодействие атомов решетки; 4) ионное взаимодействие.

Мы определили коэффициенты нестехиометрии и уточнили химические формулы образцов, приготовленных нами из разных прекурсоров: твердофазный синтез – $\text{La}_{0.97}\text{Mn}^{3+}_{0.91}\text{Mn}^{4+}_{0.09}\text{O}_3$; сорбция – $\text{La}_{0.96}\text{Mn}^{3+}_{0.89}\text{Mn}^{4+}_{0.11}\text{O}_3$; совместное осаждение – $\text{La}_{0.94}\text{Mn}^{3+}_{0.82}\text{Mn}^{4+}_{0.18}\text{O}_3$ и из золь-гель смеси – $\text{La}_{0.96}\text{Mn}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{4+}_{0.12}\text{O}_3$.

In situ синтез LaMnO_3 методом твердофазных реакций из разных прекурсоров приводит к образованию соединений $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ с широким интервалом изменений x и y . Величинами x и y можно управлять вариациями температур и времен отжига прекурсоров. Из прекурсоров, приготовленных влажными методами и после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ и времени отжига $\tau = 0.5$ часа, образуются соединения $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ с $0.03 < x < 0.08$ и $0.10 < y < 0.24$. Эти результаты согласуются с оценками нестехиометрических параметров x и y , определенных по величинам длин ненапряженных межатомных связей и коэффициентов жесткостей этих связей: $0.03 < x < 0.06$ и $0.09 < y < 0.18$.

При синтезе LaMnO_3 из разных прекурсоров, приготовленных по обычной керамической технологии при температурах отжига выше $T = 1000^\circ\text{C}$ и приготовленных влажными методами при температурах отжига выше $T = 600^\circ\text{C}$ (совместное осаждение и золь-гель методы) и при $T > 550^\circ\text{C}$ (метод сорбции) образуются фазы с нестехиометрией по ионам La и ионам $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ $\text{La}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)_{1-\delta}\text{O}_3$, где величина δ определяет нестехиометрию по ионам $(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)$. После отжига при высоких температурах эти фазы переходят в фазы с нестехиометрией только по ионам La – $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(1-*x*)BiFeO₃–*x*PbFeO₃

Считается надежно установленным, что такие физические свойства, как перенос заряда, магнитные и сегнетоэлектрические свойства в кислородно-октаэдрических структурах определяются наличием в октаэдрическом кислородном окружении *d*-элементов. В то же время роль катионов, занимающих кубоктаэдрические позиции в кислородно-октаэдрических структурах, менее определена в проявляемых физических свойствах. Такие катионы, как правило, характеризуются *s*-состояниями (Ca, Sr, Ba). Катионы с *sp*-состояниями (Pb, Bi) определяют *sp*-гибридизацию состояний в системах катион–кислород.

В работе [177] сегнетоэлектрические свойства свинецсодержащих оксидов со структурой перовскита (ОСП) объясняются образованием ассиметричных электронных конфигураций, описываемых комбинацией *s*- и *p*-атомных состояний, характерных для атома Pb ($6s^2 6p^2$) отмечается, что аналогичные возможности имеются и у атомов Bi ($6s^2 6p^3$) и Tl ($6s^2 6p$).

В ионах Pb²⁺ и Bi³⁺ 6*s*-орбитали являются более стабильными чем 6*p*-орбитали. Внешняя 6*s*² электронная орбиталь имеет относительно большую радиальную протяженность, что делает ионный радиус большим, и это уменьшает степень перекрытия 6*p*-орбиталей орбиталями ближайших соседних анионов. Такое уменьшение перекрытия приводит к снижению прочности связи А–В. Гибридизация 6*s*- и 6*p*-орбиталей, которая заключается в энергетическом расщеплении этих орбиталей, приводит к поляризации электронов внешних орбиталей, так что эффективный ионный радиус значительно меньше по одну сторону от катионов, чем по другую. Это позволяет формироваться гораздо более прочной связи на одной стороне катиона, и энергия, возникающая за счет этой связи, может быть больше энергии гибридизации. Именно по этой

причине ионы Pb^{2+} и Bi^{3+} стабилизируются в большинстве кристаллов с ассиметричной анионной координацией.

Инертная $6s$ неподеленная электронная пара у ионов Bi^{3+} (в частности в BiFeO_3) является основной причиной возникновения сегнетоэлектричества. Таким парам свойственна высокая поляризуемость. Наглядно появление поляризации можно представить как процесс упорядочения таких электронных пар в одном направлении. Наличие в таких структурах ряда магнитных ионов [178, 179], таких как Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , может дополнительно приводить к существованию магнитных свойств. В таких случаях соединения и твердые растворы являются мультиферроиками.

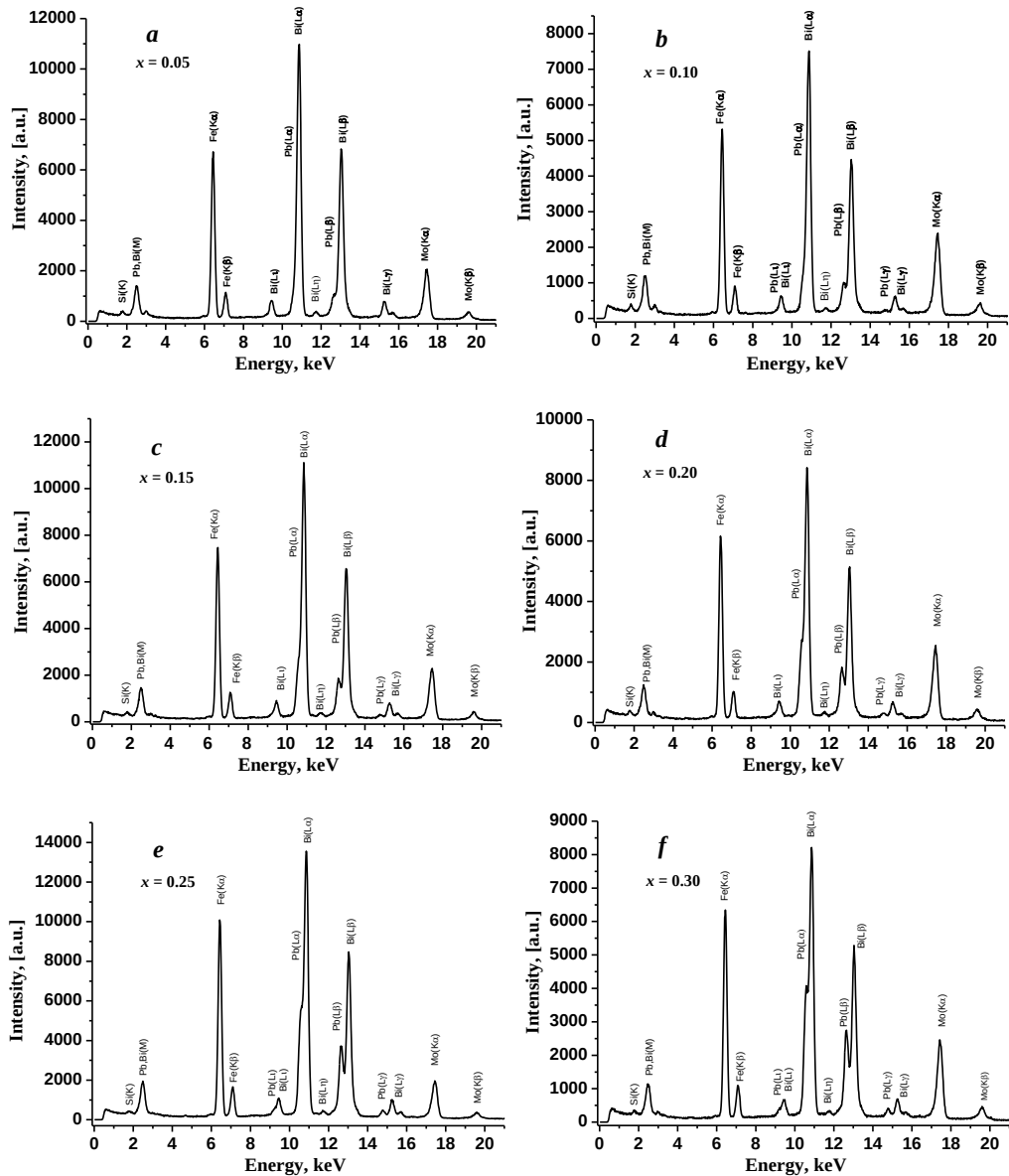
Эффекты сочетания в структуре типа перовскита ABO_3 ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в позициях A и ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ в позициях B можно обнаружить в составах твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ [180, 181]. Формально баланс валентностей в « PbFeO_3 » требует либо четырехвалентности ионов железа Fe^{4+} [178-182, 183], либо нестехиометрии по содержанию кислорода [184-18].

Рассмотрение аниондефицитных перовскитов с кристаллографическим сдвигом плоскостей на вакансиях по кислороду показывает, что в случаях свинецсодержащих соединений (например, « $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ») ионы Pb могут смещаться из центров кубоктаэдрических позиций структуры перовскита, приводя к сегнетоэлектрической спонтанной поляризации, которая взаимодействует с упорядочением магнитных моментов переходных катионов, таких как ионы Fe [188]. Такие материалы являются потенциальными мультиферроиками.

В работе приведены результаты исследований химического состава, микроструктур, структур и магнитных свойств твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$.

Химический состав образцов, отожженных при $T_1 = 700$ и $T_2 = 750$ °C, показал (рис. 28), что они характеризуются соотношением содержания ионов Bi и Pb , которое было заложено в исходные смеси оксидов. На рис. 29 приведены фотографии микроструктур образцов составов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ после

синтеза при $T_1 = 700$ °C ($x = 0.50$) и после синтеза при $T_2 = 750$ °C ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$). Микроструктура образцов на сколах представляет собой, в основном, смесь «наноразмерных» кристаллитов ($0.5 - 1$ μm). В некоторых образцах есть крупные кристаллиты размером $4 - 5$ μm . В составах с $x = 0.05, 0.30$ и 0.50 с повышением температуры отжига наблюдается довольно заметное увеличение количества «крупных» кристаллитов. Для других составов с $x = 0.10$ и $x = 0.20$ увеличение температуры отжига не приводит к заметным изменениям размеров кристаллитов.



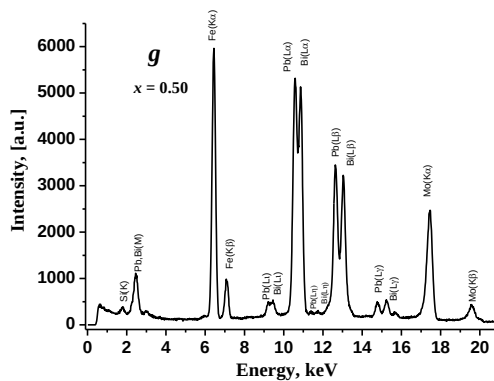
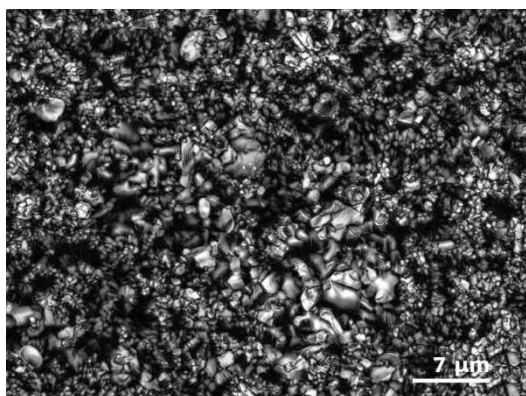
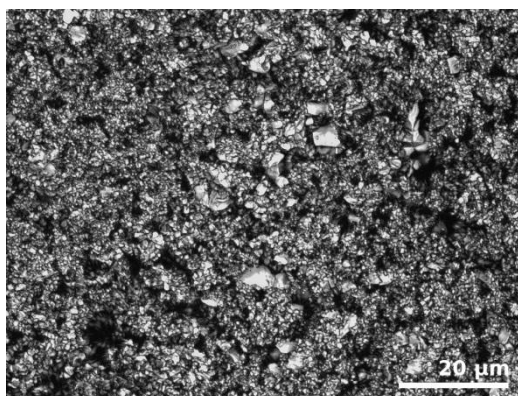
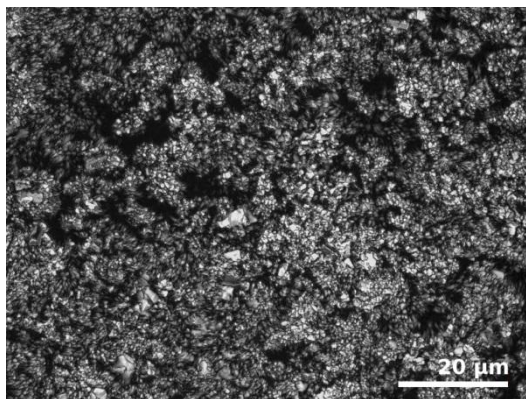
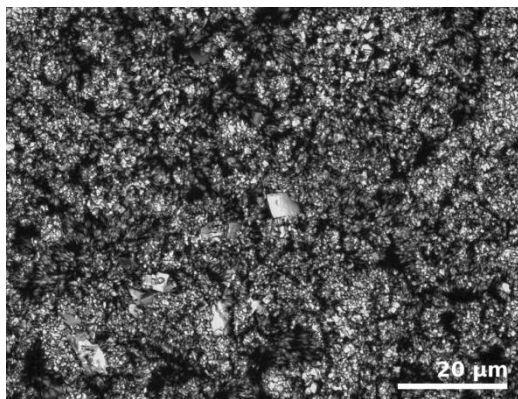


Рисунок 28. Рентгенфлуоресцентные спектры составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, приготовленных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$: $a - x = 0.05$; $b - x = 0.10$; $c - x = 0.15$; $d - x = 0.20$; $e - x = 0.25$; $f - x = 0.30$; $g - x = 0.50$

 $x = 0.05$ ($T_2 = 750$ °C)
$$x = 0.10 \text{ (} T_2 = 750 \text{ } ^\circ\text{C)}$$
 $x = 0.15 \text{ (} T_2 = 750 \text{ }^\circ\text{C)}$  $x = 0.20 \text{ (} T_2 = 750 \text{ }^\circ\text{C)}$

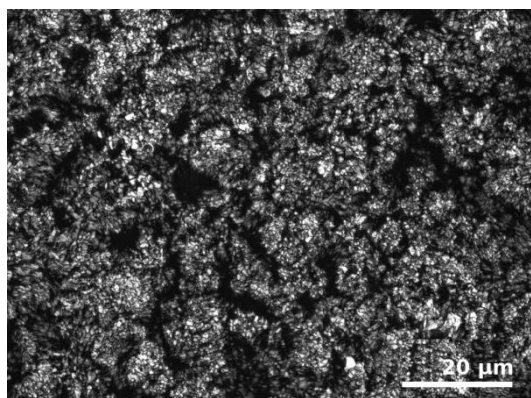
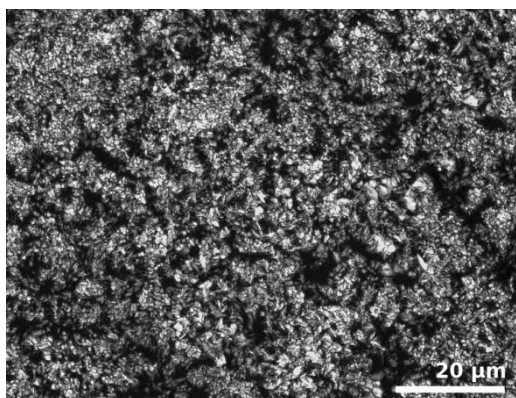
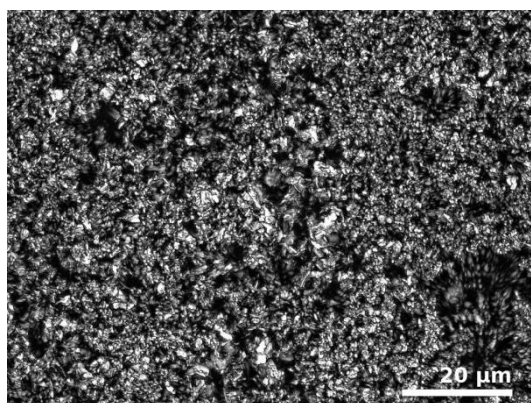
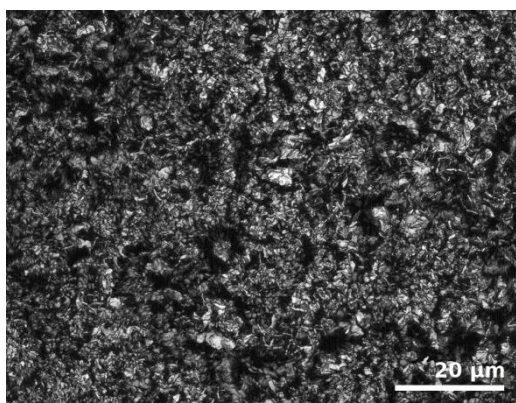

 $x = 0.25 (T_2 = 750 \text{ }^{\circ}\text{C})$

 $x = 0.30 (T_2 = 750 \text{ }^{\circ}\text{C})$

 $x = 0.50 (T_1 = 700 \text{ }^{\circ}\text{C})$

 $x = 0.50 (T_2 = 750 \text{ }^{\circ}\text{C})$

Рисунок. 29. Микроструктуры составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ после синтеза при $T_1 = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x = 0.50$) и после синтеза при $T_2 = 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$

Фрагменты рентгендифракционных профилей составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ после синтеза при $T_2 = 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$. представлены на рис. 30. На дифрактограммах присутствуют все брэгговские максимумы, характерные структурам типа перовскита. Помимо пиков, соответствующих основным фазам $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ на дифрактограммах имеются пики примесных фаз.. В табл. 20, приведены концентрации перовскитовых (C_1) и примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (C_2), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (C_3) и Pb_2BiO_4 (C_4).

Таблица 20. Фазовый состав образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ при комнатной температуре после последовательного синтеза при $T_1 = 700$ и $T_2 = 750$ °C

$T, ^\circ\text{C}$	x	$(1-x)\text{BFO} - x\text{PFO}$ $C_1, \%$	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $C_2, \%$	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ $C_3, \%$	Pb_2BiO_4 $C_4, \%$
700	0.05	60.0	27.2	12.8	—
	0.10	55.2	30.9	13.9	—
	0.15	76.1	17.3	6.6	—
	0.20	84.8	12.8	2.5	—
	0.25	100,0	—	—	—
	0.30	100.0	—	—	—
	0.50	43.6	—	—	56.4
750	0.05	94.2	1.8	4.0	—
	0.10	75.8	17.6	6.6	—
	0.15	97.6	—	2.4	—
	0.20	74.9	20.1	5.0	—
	0.25	100,0	—	—	—
	0.30	100.0	—	—	—
	0.50	45.0	5.2	—	49.8

Примечание. C_i – концентрации фаз, определенных с точностью ± 0.5 %

Обращает внимание то, что после повторного синтеза при $T_2 = 750$ °C. в составах с $x = 0.05 - 0.20$ присутствуют примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в количестве от 2.4 ($x = 0.15$) до 25 % ($x = 0.05, 0.10$ и 0.20). Состав с $x = 0.50$ характеризуется смесью фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($C = 5.2$ %), Pb_2FeO_4 ($C = 49,8$ %) и перовскитовой ромбоэдрической $R\text{-}3c$ фазой $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($C = 45$ %)

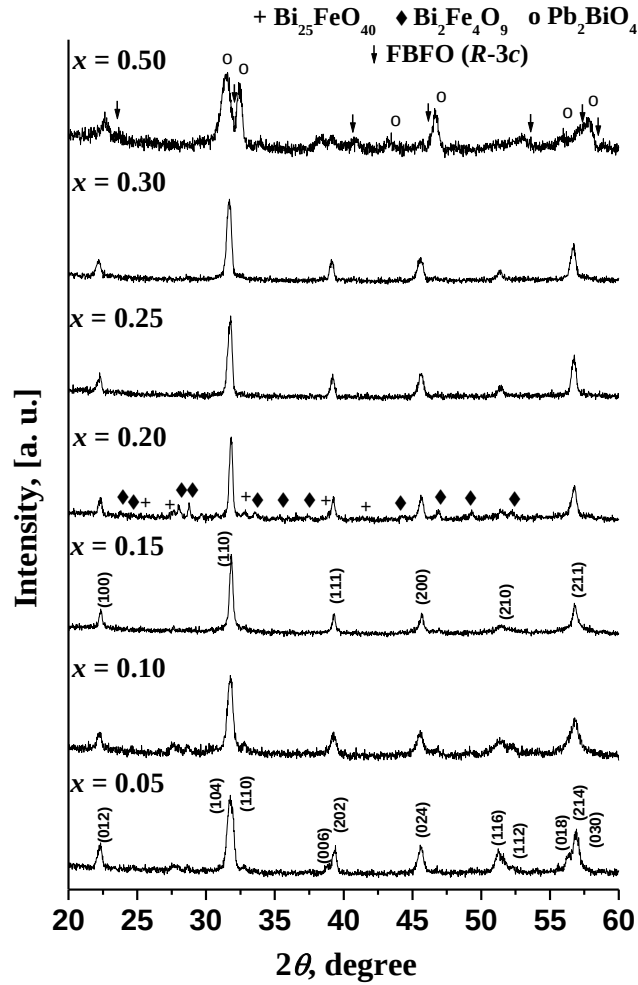


Рисунок. 30. Рентгendifракционные профили при комнатной температуре составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$ после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Индексы Миллера приведены для ромбоэдрической фазы $R3c$ ($x = 0.05$) и кубической фазы $Pn-3m$ ($x = 0.20$). Символами (+), (♦) и (°) обозначены рентгendifракционные отражения примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и Pb_2BiO_4 , соответственно; символом (↓) обозначена перовскитовая ромбоэдрическая $R-3c$ фаза ($x = 0.50$).

В таблице 21 приведены структурные параметры составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $x = 0.10, 0.15$ и 0.50 после их синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ и результаты уточнения атомных параметров для этих составов: параметры элементарных ячеек (a_H , c_H и a_p), позиционные (x , y , z) и изотропные параметры фактора Дебая-Валлера (B), профильный фактор недоверности структур (R_p), а также параметры, соответствующие параметрам ромбоэдрических (a_R ,

α_R) перовскитовых подъячек, рассчитанных по формулам, приведенным в работе [189 15].

В пространственной группе $R3c$ (№ 161) атомов типа A находятся в фиксированных положениях $A(\text{Bi/Pb}) - 6a (0; 0; 1)$. Для атомов типа B координата z является свободным (уточняемым) параметром: $B(\text{Fe}) - 6a (0; 0; z)$ и атомы кислорода занимают в ячейке позицию $18e (x; 0; 1/4)$. Атомные позиции для пространственной группы $R-3c$ (№ 167) следующие: $A (\text{Bi/Pb}) - 6a (0; 0; 1/4)$, $B(\text{Fe}) - 6b (0; 0; 0)$, $O - 18e (x; 0; 1/4)$. Атомные позиции для пространственной группы $Pm-3m$ (№ 221) следующие: $A (\text{Bi/Pb}) - 1a (0; 0; 0)$, $B(\text{Fe}) - 1b (0.5; 0.5; 0.5)$, $O - 3c (0; 0.5; 0.5)$.

Таблица 21. Структурные параметры $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ при комнатной температуре, для составов с $x = 0.10, 0.15$ и 0.50 , синтезированных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$

x	0.10	0.15	0.50
Space group	$R3c$	$Pm-3m$	$R-3c$
$a_H, c_H, \text{\AA}$	5.587(3); 13.807(4)	—	5.506(3); 13.438(4)
$a_p, \text{\AA}$	—	3.963(3)	—
$a_R, \text{\AA}$	3.962(3)	—	3.889(3)
α_R, deg	89.66(2)	90.00	90.14(2)
$V_{\text{ABO}_3}, \text{\AA}^3$	62.20(2)	62.22(2)	58.81(2)
c_H/a_H	2.47(1)	2.46(1)	2.46(1)
$C_p, \%$	75.8(4)	97.6(5)	45.0(2)
Bi/Pb x ; $y; z$	0; 0; 1	0; 0; 0	0; 0; 0.25
$B(\text{Bi/Pb}), \text{\AA}^2$	0.1	0.15	0.15
Fe x ; $y; z$	0; 0; 0.25	0.5; 0.5; 0.5	0; 0; 0
$B(\text{Fe}), \text{\AA}^2$	0.1	0.15	0.15

O	x;	0.475;	0.015;	0; 0.5; 0.5	0.446; 0; 0.25
y; z		0.955			
$B(O), \text{\AA}^2$		0.1		0.05	0.1
$R_p, \%$		5.4		5.7	6.7
$R_{wp}, \%$		6.8		7.3	8.4
$R_{exp}, \%$		0.4		0.5	0.2
$l_{Bi/Pb-O}, \text{\AA}$		2.287(3)		2.807(3)	2.458(3)
$l_{Bi/Pb-O}, \text{\AA}$		2.686(3)		—	3.049(3)
$l_{Bi/Pb-O}, \text{\AA}$		3.040(3)		—	2.762(3)
$l_{Fe-O}, \text{\AA}$		1.776(2)		1.985(2)	1.967(2)
$l_{Fe-O}, \text{\AA}$		2.355(2)		—	—
$l_{O-O}, \text{\AA}$		2.686(3)		2.807(3)	2.801(3)
$l_{O-O}, \text{\AA}$		2.827(3)		—	2.762(3)
$l_{O-O}, \text{\AA}$		2.811(3)		—	2.801(3)
$l_{O-O}, \text{\AA}$		2.936(3)		—	—

Примечание. l_{A-O} , l_{B-O} , l_{O-O} , – длины межатомных связей

На рис. 31 4 показаны зависимости объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну формульную единицу ABO_3 , V_{ABO_3} и области существования при комнатной температуре ромбоэдрических фаз $R3c$ и $R-3c$ и кубических фаз $Pm-3m$. На вставке рис. 31 4 показаны отношения параметров c_H/a_H , где a_H и c_H – параметры элементарных ячеек перовскитовой структуры в гексагональных установках. Параметры $a_H = a_p + b_p$ и $c_H = 2(a_p + b_p + c_p)$, где a_p , b_p и c_p – трансляции перовскитовой структуры. Можно видеть, что после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ составы с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ характеризуются ромбоэдрической фазой $R3c$ и уменьшением величины c_H/a_H с увеличением x за счет уменьшения периода c_H , что соответствует уменьшению спонтанной поляризации. Отметим, что область существования фазы $R3c$ сужается после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ по сравнению с областью данной фазы после первоначального синтеза при $T_1 = 700^\circ\text{C}$. Составы с $x = 0.15 - 0.30$ характеризуются кубическими фазами $Pm-3m$. Состав с $x = 0.50$

характеризуется ромбоэдрической фазой $R\text{-}3c$ с отношением c_H/a_H равному 2.46. Обращает на себя внимание отличие фазы $R\text{-}3c$ от фазы $R3c$, состоящее в том, что в этой фазе перовскитовая ромбоэдрическая ячейка сжата по оси третьего порядка в отличие от растяжения ячейки вдоль полярной оси третьего порядка в фазе $R3c$, которое связано с наличием сегнетоэлектрической спонтанной поляризации.

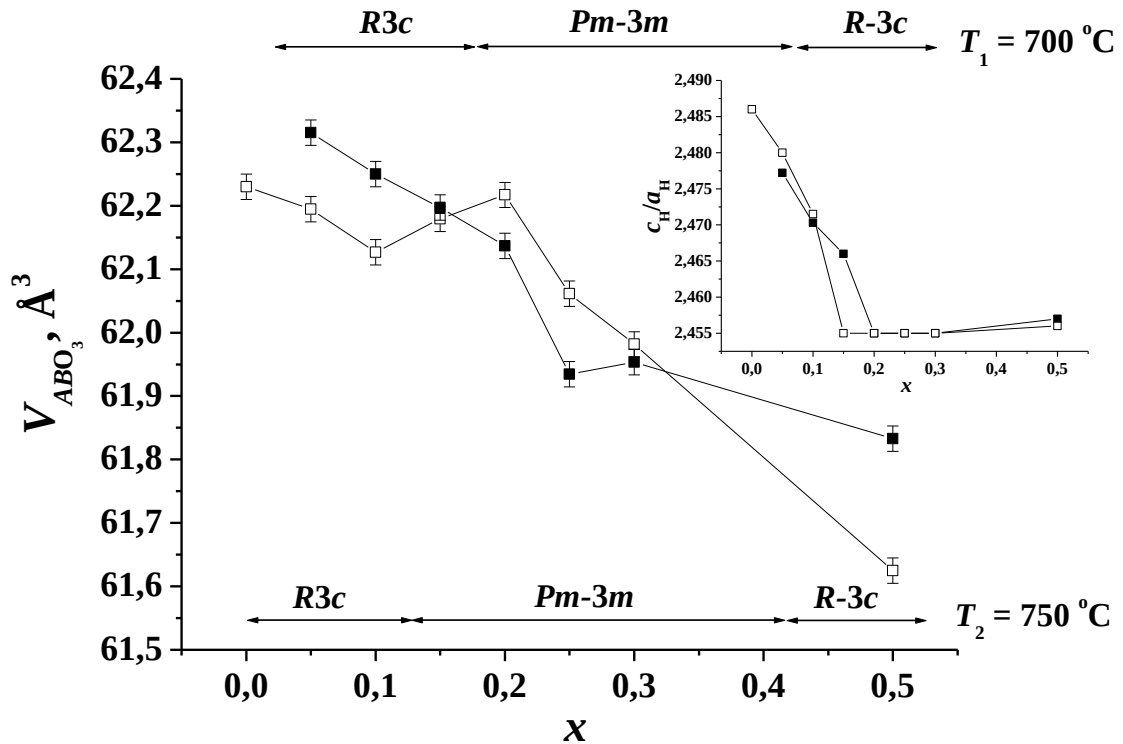


Рисунок 31. Зависимости объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну формульную единицу ABO_3 , и области существования при комнатной температуре ромбоэдрических фаз $R3c$ и $R\text{-}3c$ и кубической фазы $Pm\text{-}3m$ для твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbFeO}_3$. На вставке рисунка показано отношение параметров c_H/a_H (■ – $T_1 = 700$ °C; □ – $T_2 = 750$ °C).

Мессбауэровские спектры образцов керамики твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbFeO}_3$, синтезированные при температурах $T_1 = 700$ и $T_2 = 750$ °C, представлены на рис. 32. Параметры компонент данных спектров приведены в виде графиков концентрационных зависимостей на рис. 33-35. На спектрах образцов с $x \leq 0.20$ наблюдается два парамагнитных дублета, с параметрами которые близки к наблюдаемым для соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [190 16],

являющейся характерной примесью для твердых растворов на основе BiFeO_3 [191,192]. На рис. 36 представлена концентрационная зависимость суммарной площади дублетных компонент, соответствующих примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Видно, что площадь данных компонент, а, следовательно, и концентрация примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, линейно убывает с ростом x . При этом, для образцов с $T_2 = 750$ °C, концентрация примеси примерно в 2.5 раза ниже чем для образцов с $T_1 = 700$ °C.

Спектр образца с $x \leq 0.05$, полученный при $T_1 = 700$ °C, помимо дублетов примесной фазы, содержат два Зеемановских секстета. Изомерные сдвиги секстетов (0.39 mm/s) соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [193], характерным для соединений со структурой перовскита [194]. Секстет S1 обладает меньшим значением напряженности эффективного магнитного поля, чем S2. Кроме того, отношение величин квадрупольных смещений ε_{S2} к ε_{S1} примерно равно 2, что указывает на наличие пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), как в BiFeO_3 [195, 196]. То есть, секстет с меньшим значением поля соответствует ионам Fe^{3+} магнитные моменты которых ориентированы перпендикулярно оси симметрии третьего порядка, а секстет с большим значением поля – ионам Fe^{3+} с ориентации моментов вдоль этой оси. При $x \geq 0.1$, на мессбауэровских спектрах наблюдается еще один секстет S3, с изомерным сдвигом $\approx 0.31 \div 0.35$ mm/s и более низкими значениями эффективных магнитных полей, чем у S1 и S2. Изомерный сдвиг секстета S3 соответствует ионам Fe^{3+} с координационным числом 5. Таким образом, секстет S3 связан с образованием кислородных вакансий в результате зарядовой компенсации при замещении ионов Bi^{3+} на ионы Pb^{2+} , как и для других систем на основе BiFeO_3 с гетеровалентным замещением [23, 24]. При этом, уже при $x = 0.1$ происходит разрушение ПСМС и спектры имеют форму однородной спиновой структуры, что видно по изменению параметров S1 и S2. Итак, для $x \geq 0.1$ системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $T_1 = 700$ °C секстеты S1 и S2 соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Величина изомерного сдвига и магнитного поля секстета S2 меньше, чем у S1, и с ростом

х значения этих параметры S1 убывают (рис. 33a и 35a). По-видимому, секстет S1 соответствует ионам Fe^{3+} в октаэдрах, которые непосредственно граничат с кислородными полиэдрами соответствующих секстету S3. Увеличение абсолютных значений квадрупольных смещений всех секстетов, а также уширение их линий, свидетельствует об увеличении степени симметричных искажений ближайшего окружения ионов Fe^{3+} и возрастании кристаллографических неоднородностей.

Похожая картина наблюдается для спектров составов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, полученных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Однако на спектре составов с $x = 0.1$ еще наблюдается ПСМС, разрушение которой происходит при $x = 0.15$. Секстет соответствующий ионам Fe^{3+} с координационным числом 5, также проявляется при более высоком значении $x = 0.15$. В остальном поведение параметров мессбауэровских спектров с ростом x (рис. 33b – 35b) повторяется.

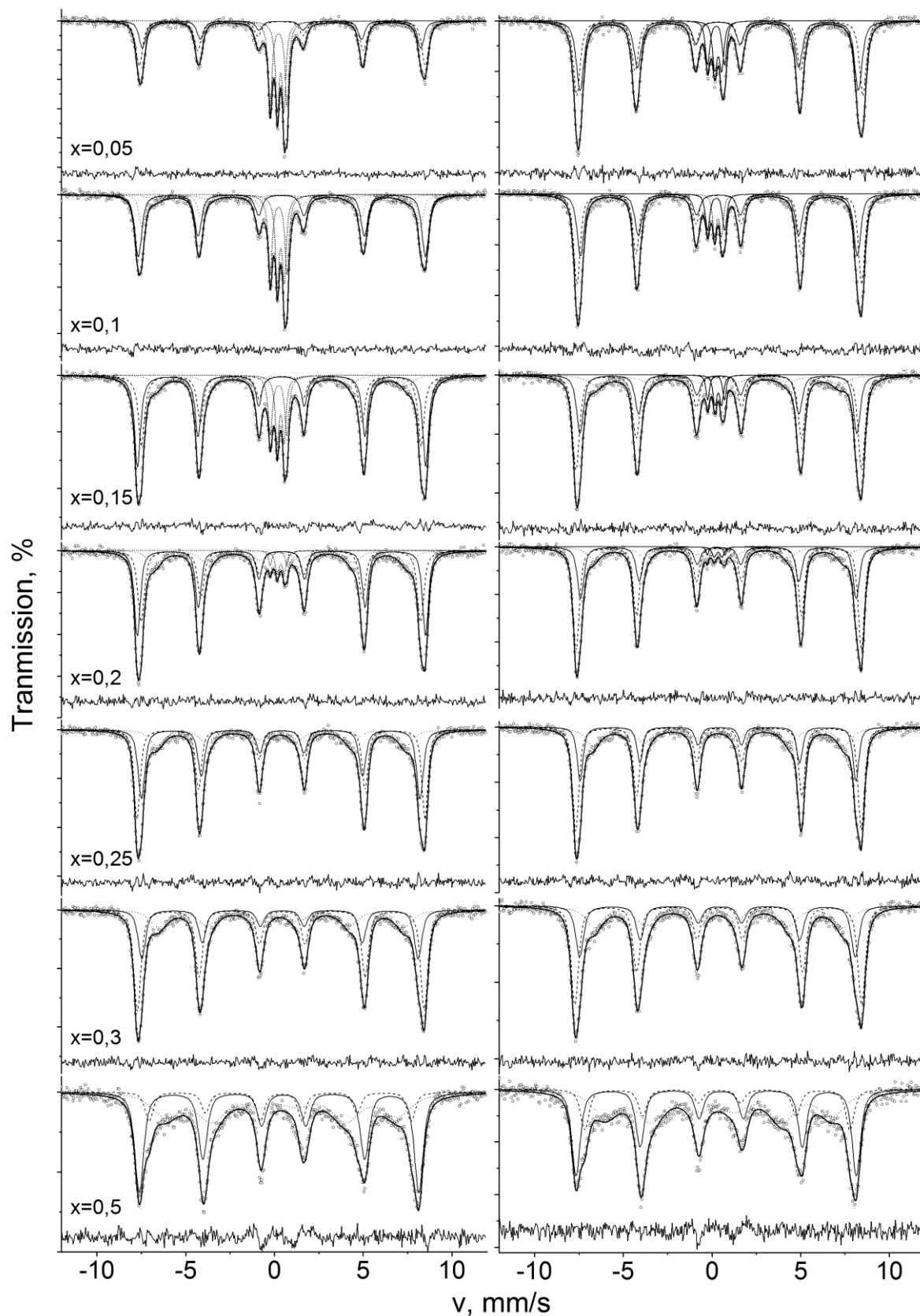


Рисунок 32. Мессбауэровские спектры образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ синтезированные при $T_1 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (левая колонка) и $T_2 = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (правая колонка) измеренные при комнатной температуре.

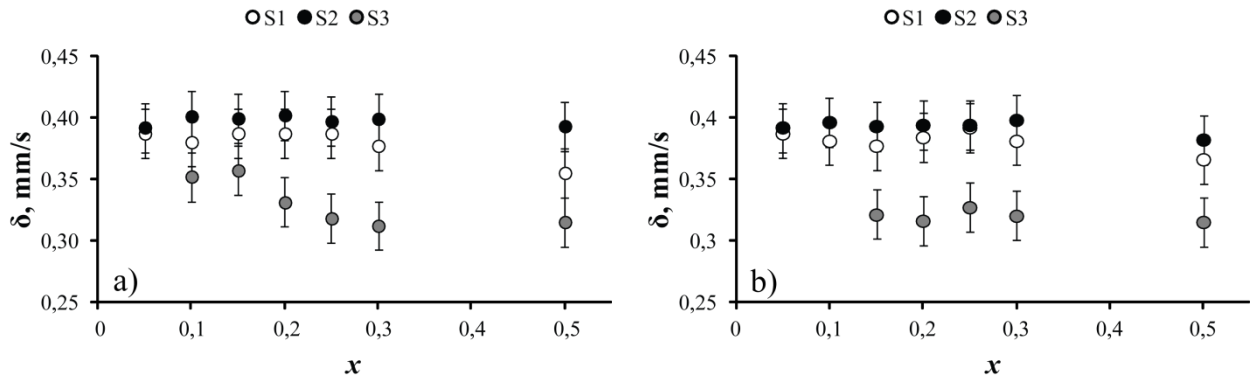


Рисунок 33. Концентрационные зависимости величины изомерных сдвигов компонент мессбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (a) и $T_2 = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

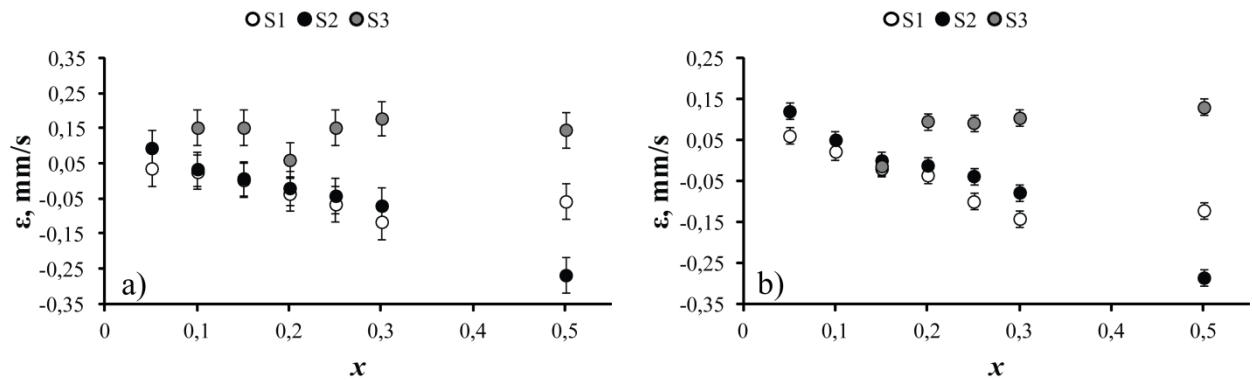


Рисунок 34. Концентрационные зависимости величины квадрупольных смещений компонент мессбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (a) и $T_2 = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

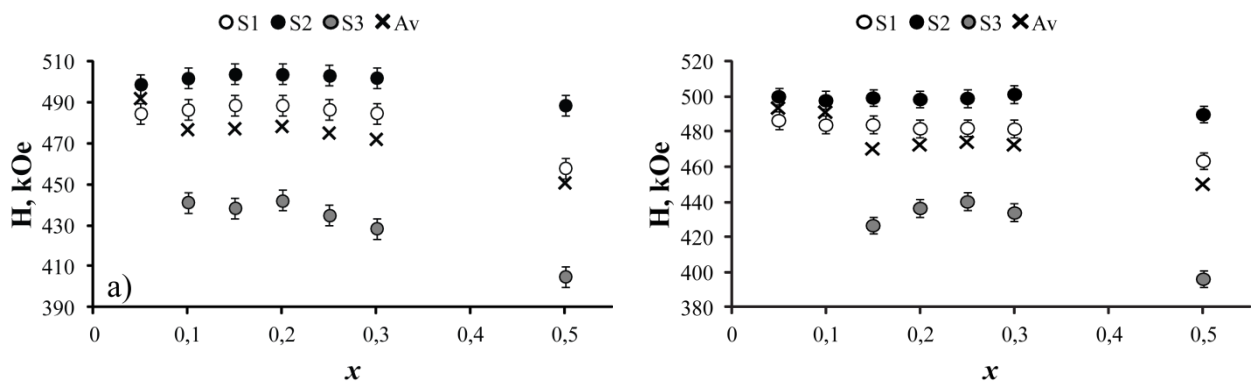


Рисунок 35. Концентрационные зависимости величины напряженности эффективных магнитных полей на ядрах ^{57}Fe компонент мессбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (a) и $T_2 = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

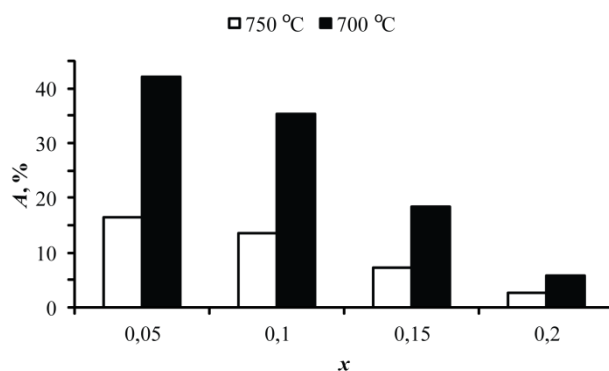


Рисунок. Концентрационные зависимости суммарной площади дублетных компонент соответствующих примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в образцах твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ (черные столбцы) и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (белые столбцы).

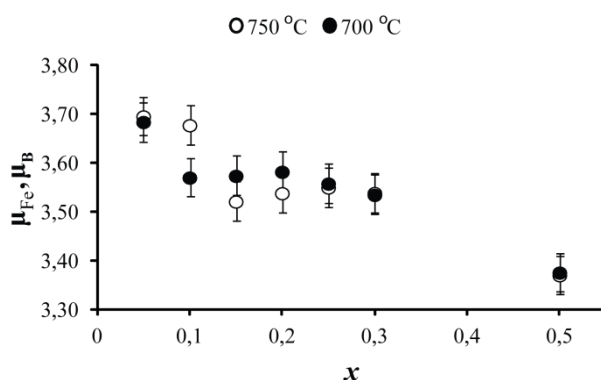


Рисунок 37. Концентрационные зависимости магнитных моментов ионов Fe^{3+} в образцах твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ (черные кружки) и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (белые кружки).

Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe всех трех Зеемановских секстетов слабо изменяются в концентрационном диапазоне $0.10 \leq x \leq 0.25$ для обеих систем с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$. При $x \geq 0.3$, значения напряженности магнитных полей начинают убывать. Средние значения сверхтонких полей, при этом, убывают, а значит должны снижаться значения магнитных моментов ионов Fe^{3+} . Сверхтонкое эффективное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe связано с магнитным моментом иона Fe^{3+} (μ_{Fe}) следующим выражением [197] $H_{\text{eff}} = -\alpha \cdot \mu_{\text{Fe}}$, где α – постоянная сверхтонкой связи. В работе [195] была проведена оценка величины $\alpha = -133.5$ кОе. Используя данное значения α и приняв в качестве H_{eff} усредненные значения сверхтонким магнитных полей секстетов

S1–S3, проведена оценка μ_{Fe} и построена её концентрационная зависимость (рис. 10). Характер зависимостей образцов с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750$ °С, примерно совпадает. В обоих случаях величины μ_{Fe} убывают до значения $\approx 3.55\mu_B$, которое остается неизменным в диапазоне $0.15 \leq x \leq 0.25$, а с дальнейшим ростом x – убывает. При этом, к значению $\mu_{\text{Fe}} \approx 3.55\mu_B$ система с $T_1 = 700$ °С приходит быстрее, вследствие более раннего проявления кислородного дефицита. Плато, в области $0.15 \leq x \leq 0.25$, по-видимому, связано с частичной компенсацией μ_{Fe} вследствие структурных изменений

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

5.1. Структурные особенности нестехиометрического феррита висмута

Концентрационные зависимости рентгенодифракционных профилей керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) при комнатной температуре представлены на рисунке 38. Видно, что помимо пиков, соответствующих основной фазе BFO, на всех рентгенограммах присутствуют пики, которые соответствуют примесным фазам, а именно, кубической фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ типа селенита и орторомбической фазе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой типа муллита (при $x = 0-0.20$). То есть твердофазный синтез проходил с образованием примесных фаз, которые часто возникают при изготовлении феррита висмута.

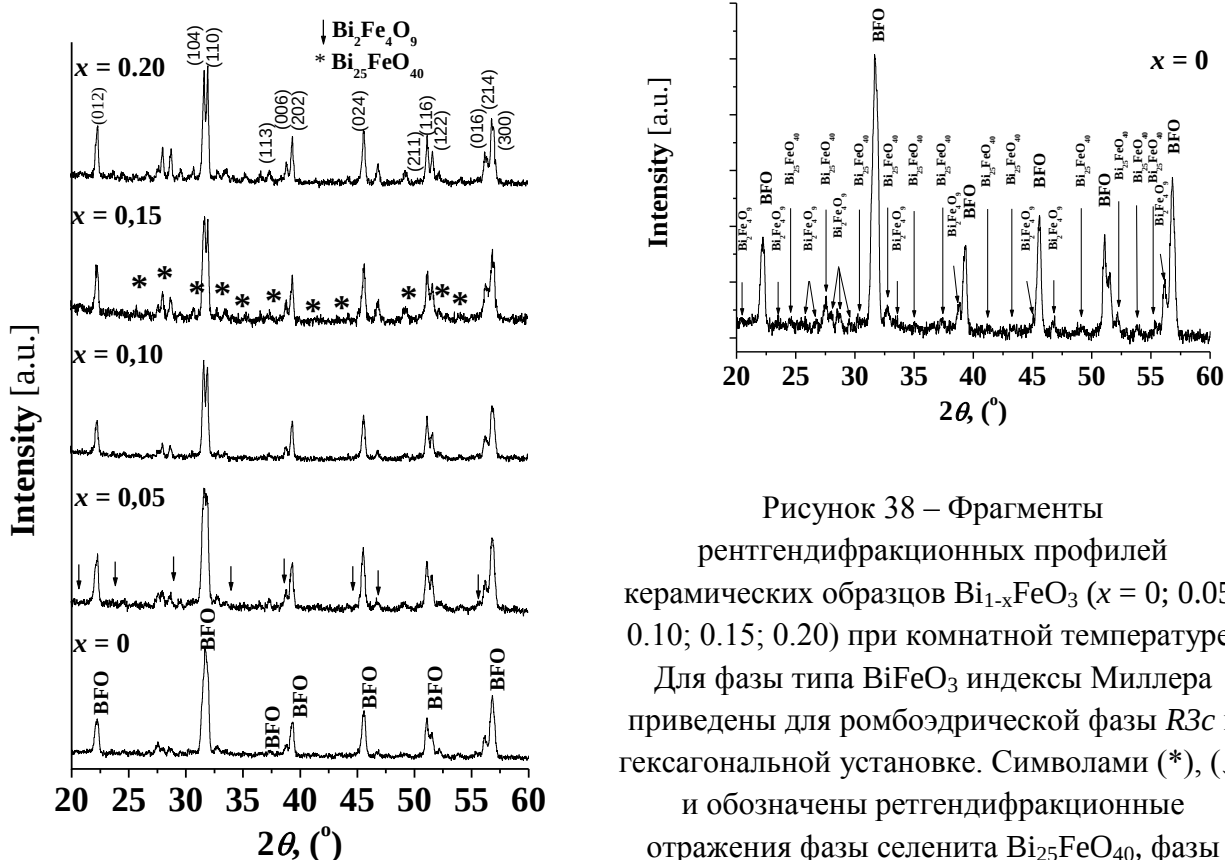


Рисунок 38 – Фрагменты рентгенодифракционных профилей керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) при комнатной температуре. Для фазы типа BiFeO_3 индексы Миллера приведены для ромбоэдрической фазы $R3c$ в гексагональной установке. Символами (*), (↓) и обозначены ретгендифракционные отражения фазы селенита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, соответственн

Для определения структурных характеристик фаз, образовавшихся в процессе синтеза образцов, использовались модели, которые приведены в таблице 22. Структурные характеристики фаз, полученных в результате синтеза, приведены в таблице 23.

Таблица 22. Структурные и атомные параметры для соединений BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Wyck – позиции и кратность атомов в ячейке; x , y и z – координаты атомов; SOF – заселенности позиций атомами; B – тепловые параметры атомов

Фаза	Пространственная группа симметрии, параметры ячейки	Атом	Wyck	x	y	z	SOF	$B, \text{\AA}^2$
BiFeO_3	$R\bar{3}c$ (№ 161) $a_H = 5.600 \text{ \AA}$ $c_H = 13.920 \text{ \AA}$ $V = 3365 \text{ \AA}^3$ $Z = 6$	Bi	$6a$	0	0	1	1	0.5
		Fe	$6a$	0	0	0.2212	1	0.8
		O	$18b$	0.443	0.012	0.9543	1	0
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	$I23$ (№ 197) $a = 10.215(0) \text{ \AA}$ $V = 1065.9 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	Bi1	$24f$	0.1763	0.3179	0.0139	1	0
		Fe1	$2a$	0	0	0	0.5	0
		Bi2	$2a$	0	0	0	0.5	0
		O1	$24f$	0.6404	0.7465	0.985	1	0
		O2	$8c$	0.1841	0.1841	0.1841	1	0
		O3	$8c$	0.3819	0.3819	0.3819	1	0
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$Pbam$ (№ 55) $a = 8.615 \text{ \AA}$ $b = 8.198 \text{ \AA}$ $c = 5.736 \text{ \AA}$ $V = 405.1 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	Bi1	$4g$	0.676	0.325	0	1	0.8
		Fe1	$4h$	0.849	0.167	0.500	1	0.8
		Fe2	$4f$	0	0.500	0.756	1	0.8
		O1	$4g$	0.640	0.065	0	1	0.8
		O2	$8i$	0.385	0.207	0.242	1	0.8
		O3	$4h$	0.633	0.073	0.500	1	0.8
		O4	$2b$	0	0	0.500	1	0.8

Из таблицы 23 видно, что поведение параметров ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$ в гексагональной установке (a_H и c_H), параметра (a_R) и объема

перовскитовой подъячейки (V_R) в зависимости от недостатка ионов висмута Bi носят немонотонный характер. При $x = 0.05$ перечисленные параметры уменьшились, а в интервале $x = 0.10 - 0.20$ – увеличиваются. При этом угол ромбоэдричности α_R практически не изменяется. Концентрация основной фазы ВФО (C) уменьшается, при этом, концентрация примесной фазы $Bi_{25}FeO_{40}$ также уменьшается, однако, довольно резко. А концентрация примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ на этом интервале увеличивается.

На рисунке 39 справа показаны зависимости концентраций фаз C от недостатка ионов висмута (x). Кривая 1 – концентрация основной фазы $BiFeO_3$, 2 и 3 концентрации примесных фаз селенита $Bi_{25}FeO_{40}$ и муллита $Bi_2Fe_4O_9$, соответственно.

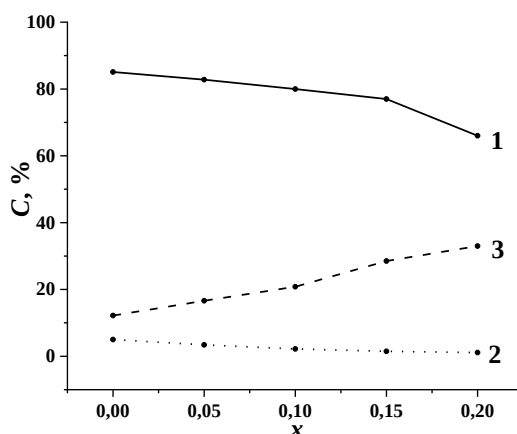


Рисунок 39 – Зависимости концентраций фаз C от концентрации x . (1) – концентрация основной фазы $BiFeO_3$, (2) и (3) концентрации примесных фаз селенита $Bi_{25}FeO_{40}$ и муллита $Bi_2Fe_4O_9$, соответственно

Таблица 23. Структурные характеристики фаз, образующихся в керамиках составов $Bi_{1-x}FeO_3$ ($x = 0-0.20$): a , c – параметры приведены для ромбоэдрической фазы $R3c$ в гексагональной установке (число формульных единиц $Z=6$); a_R , α_R и V_R – параметр, угол ромбоэдричности и объём перовскитовой подъячейки ($Z = 1$), концентрация фаз (C)

Составы	$Bi_{1-x}FeO_3$ ($R3c$)	$Bi_{25}FeO_{40}$ ($I23$)	$Bi_2Fe_4O_9$ ($Pbam$)	R_p , %
$x = 0$	$a = 5.580 \text{ \AA}$	$a = 10.150 \text{ \AA}$	$a = 8.458 \text{ \AA}$	7,17

	$c = 13.855 \text{ \AA}$ $a_R = 3.964 \text{ \AA}$ $\alpha_R = 89.48^\circ$ $V_R = 62.27 \text{ \AA}^3$ $C = 85.1 \%$	$C = 5 \%$	$b = 8.132 \text{ \AA}$ $c = 5.786 \text{ \AA}$ $C = 12.2 \%$	
$x = 0.05$	$a = 5.575 \text{ \AA}$ $c = 13.843 \text{ \AA}$ $a_R = 3.960 \text{ \AA}$ $\alpha_R = 89.46^\circ$ $V_R = 62.08 \text{ \AA}^3$ $C = 82.8 \%$	$a = 10.144 \text{ \AA}$ $C = 3.4 \%$	$a = 8.324 \text{ \AA}$ $b = 8.114 \text{ \AA}$ $c = 5.809 \text{ \AA}$ $C = 16.6 \%$	6,59
$x = 0.10$	$a = 5.576 \text{ \AA}$ $c = 13.845 \text{ \AA}$ $a_R = 3.961 \text{ \AA}$ $\alpha_R = 89.47^\circ$ $V_R = 62.13 \text{ \AA}^3$ $C = 80 \%$	$a = 10.131 \text{ \AA}$ $C = 2,2 \%$	$a = 8.214 \text{ \AA}$ $b = 8.232 \text{ \AA}$ $c = 5.831 \text{ \AA}$ $C = 20.8 \%$	6,61
$x = 0.15$	$a = 5.579 \text{ \AA}$ $c = 13.849 \text{ \AA}$ $a_R = 3.963 \text{ \AA}$ $\alpha_R = 89.48^\circ$ $V_R = 62.22 \text{ \AA}^3$ $C = 77 \%$	$a = 10.126 \text{ \AA}$ $C = 1,5 \%$	$a = 7.961 \text{ \AA}$ $b = 8.399 \text{ \AA}$ $c = 5.967 \text{ \AA}$ $C = 28.5 \%$	7,01
$x = 0.20$	$a = 5.582 \text{ \AA}$ $c = 13.853 \text{ \AA}$ $a_R = 3.965 \text{ \AA}$ $\alpha_R = 89.48^\circ$ $V_R = 62.30 \text{ \AA}^3$ $C = 66\%$	$a = 10.123 \text{ \AA}$ $C = 1,1 \%$	$a = 7.946 \text{ \AA}$ $b = 8.451 \text{ \AA}$ $c = 6.013 \text{ \AA}$ $C = 33 \%$	7,22

При увеличении недостатка ионов висмута Bi^{3+} объемы перовскитовых ячеек, которые приходятся на одну формульную единицу ABO_3 , уменьшается при $x = 0.05$, а затем линейно увеличиваются при $x = 0.10 - 0.20$. Поведение зависимости структурной характеристики V_{theor} типичное для других перовскитовых соединений и их твердых растворов с недостатками позиции А. В ABO_3 соединениях со структурой перовскита, которые содержат элементы с переменной валентностью в позиции В, плоскости кристаллографического сдвига приводят к тому, что экспериментальный объем ячейки меньше относительно теоретического объема, который рассчитан для идеальной стехиометрической структуры ($V_R < V_{\text{theor}}$). Это было показано в работе [198]. Однако, исключение составляет BiFeO_3 , как и PbTiO_3 , для которых экспериментальный объем больше чем теоретически вычисленный ($V_R > V_{\text{theor}}$) [199]. Более значительная разница между экспериментальным и теоретическим объемами наблюдается в соединении BiFeO_3 : $V_R = 62.27 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{theor}} = 61.13 \text{ \AA}^3$, $\Delta V = 1.14 \text{ \AA}^3$, что подтверждается работой [18]. Поскольку атомы Bi и Pb подобны, можно предположить, что атомы Bi также могут занимать определенное количество позиций в кислородных октаэдрах, вытянутых вдоль плоскостей кристаллографического сдвига, что и приводит к увеличению V_R по сравнению с V_{theor} . Структурная нестехиометрия феррита висмута BiFeO_3 , скорее всего, выше чем у PbTiO_3 , поэтому замена ионов Fe^{3+} из кислородных октаэдров ионами Bi^{3+} приводит к такой большой разнице между экспериментальным и теоретическим объемами. Это и есть одна из основных причин появления примесей в нестехиометрическом феррите висмута.

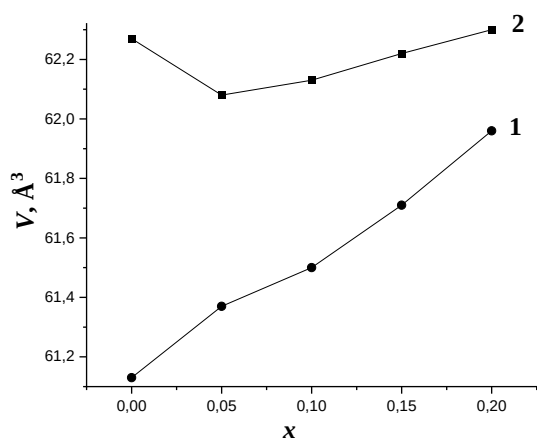


Рисунок 40 – (1) зависимость объемов V_{theor} , вычисленных по формуле (5); (2) зависимость V_R перовскитовой ромбоэдрической подъячейки от недостатка ионов висмута

На рисунке 40 видно, что чем больше недостаток ионов Bi^{3+} , тем меньше ΔV . При $x = 0.05$: $\Delta V = 1.14 \text{ Å}^3$, а при $x = 0.20$: $\Delta V = 0.32 \text{ Å}^3$. Так как формирование плоскостей кристаллографического сдвига связывают с периодическим накоплением, упорядочением, а также вытеснением кислородных вакансий, можно предположить, что поведение структурных параметров также носит периодический характер.

Установлен фазовый состав, структурные и атомные параметры полученных образцов. Помимо основной ромбоэдрической фазы BFO, во образцах присутствуют примесные фазы – кубическая фаза $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ типа селенита и орторомбическая фаза $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой типа муллита (при $x = 0 - 0.20$). Показано, что поведение параметров ромбоэдрической фазы R3c в гексагональной установке (a_H и c_H), параметра (a_R) и объема перовскитовой подъячейки (V_R) в зависимости от недостатка оксида висмута носят немонотонный характер. При $x = 0.05$ перечисленные параметры уменьшились, а в интервале $x = 0.10 - 0.20$ – увеличиваются. При этом угол ромбоэдричности α_R практически не изменяется. Концентрация основной фазы BFO (C) уменьшается, при этом, концентрация примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ также уменьшается, однако, довольно резко. А концентрация примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ на этом интервале увеличивается. При концентрации $x = 0.05$ наблюдается минимум угла ромбоэдричности, $\alpha_R = 89,46^\circ$. При других концентрация угол практически не изменяется и составляет $\sim 89,5^\circ$. При увеличении недостатка ионов висмута Bi^{3+} объемы перовскитовых ячеек,

приходящиеся на одну формульную единицу ABO_3 , уменьшается при $x = 0.05$, а затем линейно увеличиваются при $x = 0.10 - 0.20$.

5.2. Высокотемпературные фазовые переходы в феррите висмута

Изучение диэлектрических свойств $BiFeO_3$ выявило аномалии в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры в области 20-850 °С. Однако при изучении структуры $BiFeO_3$ с помощью рентгеновской дифракции в образцах высокой чистоты не было обнаружено фазовых изменений при температурах выше 20 °С. Следует отметить малое содержание (менее 3 % атомных) примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ (пр. гр. Pbam) в исходных образцах. Исследования, проведенных с использованием комплекса аналитических методик (дифракции нейтронов, высокотемпературной рентгеновской дифракции, высокотемпературной Рамановской спектроскопии, дифференциального термического анализа, высокотемпературной оптической микроскопии) указывают на существование сегнетоэластического фазового перехода ромбоэдрической α -фазы $BiFeO_3$ с пространственной группой симметрии $R3c$ в ромбическую β -фазу $BiFeO_3$ (пр. гр. Pbnm, структура $GdFeO_3$). Температура α - β перехода $820 \pm 5^\circ\text{C}$. При этом затрудняющим фактором анализа является увеличение содержания примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ при температурах выше 750 °С.

Съемка рентгенограмм проведена на ДРОНЗМ методом θ -2 θ с помощью высокотемпературной приставки. Для контроля и стабилизации температуры применены 2 термопары – хромель-алюмель и платина-платинородий. Использована рентгеновская трубка с медным анодом. Шаг сканирования 0,02 °, время экспозиции 2с. Время съемки рентгенограммы – 50 минут. Точность стабилизации температуры в камере образцов $\pm 2^\circ$. Обработка рентгенограмм проведена полнопрофильным методом с использованием базы данных Retrieve.

По рентгендифракционным данным в исходном керамическом образце феррита висмута при комнатной температуре не содержалось более 5% примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ (Pbam, № 55).

На рис.41 приведен фрагмент рентгенограммы феррита висмута при температуре 300 °С.

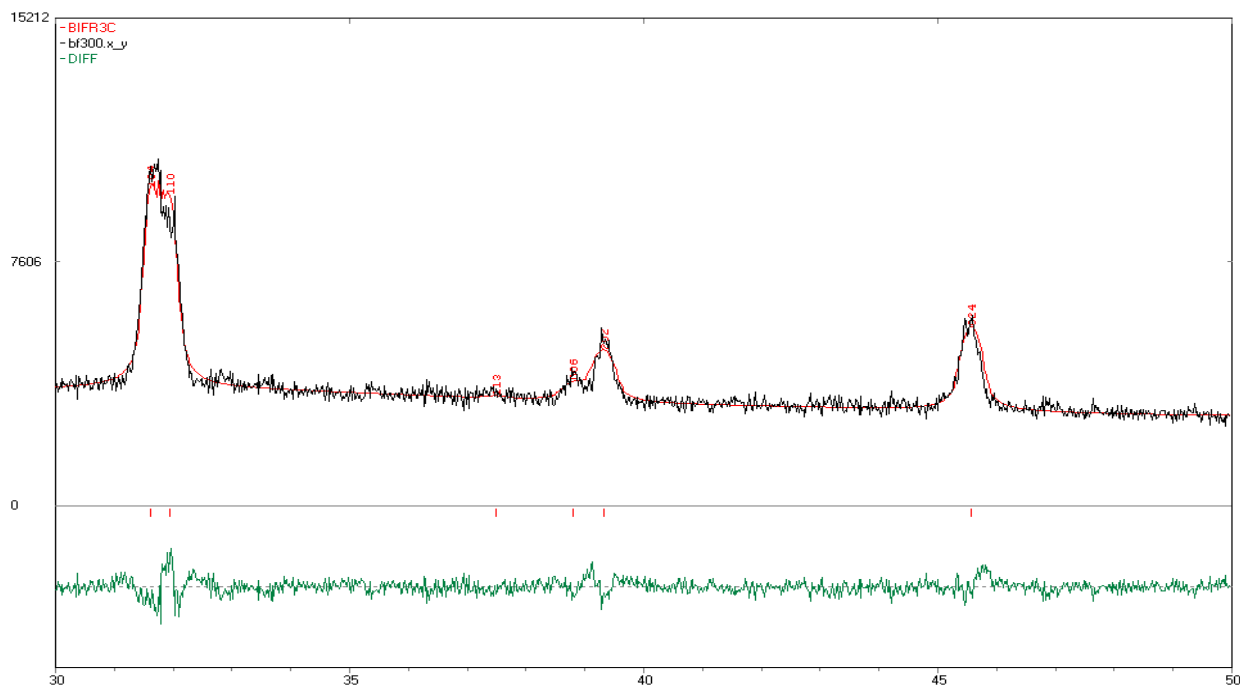


Рис.41. Фрагмент рентгенограммы с моделью BiFeO_3 при 300 °С. Снизу – разностный профиль уточнения.

Для уточнения параметров была использована структурная модель α - BiFeO_3 с пространственной группой симметрии № 161 ($R3c$), а также модель β -фазы BiFeO_3 , изоструктурная GdFeO_3 ($Pbnm$, № 62), и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($Pbam$, № 55). Профильный фактор недостоверности во всех случаях не превышал 5, 5%.

Основное внимание уделено области температур 750-830 °С, где наблюдается сегнетоэластический фазовый переход с изменением пространственной симметрии, $R3c \rightarrow Pbnm$ (№ 62), а также структурная перестройка в фазу $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

На рис. 42 приведена зависимость среднего параметра ячейки ($\sqrt[3]{V_{\text{яч}}}$) от температуры, отмечены температурные области наблюдаемых фаз.

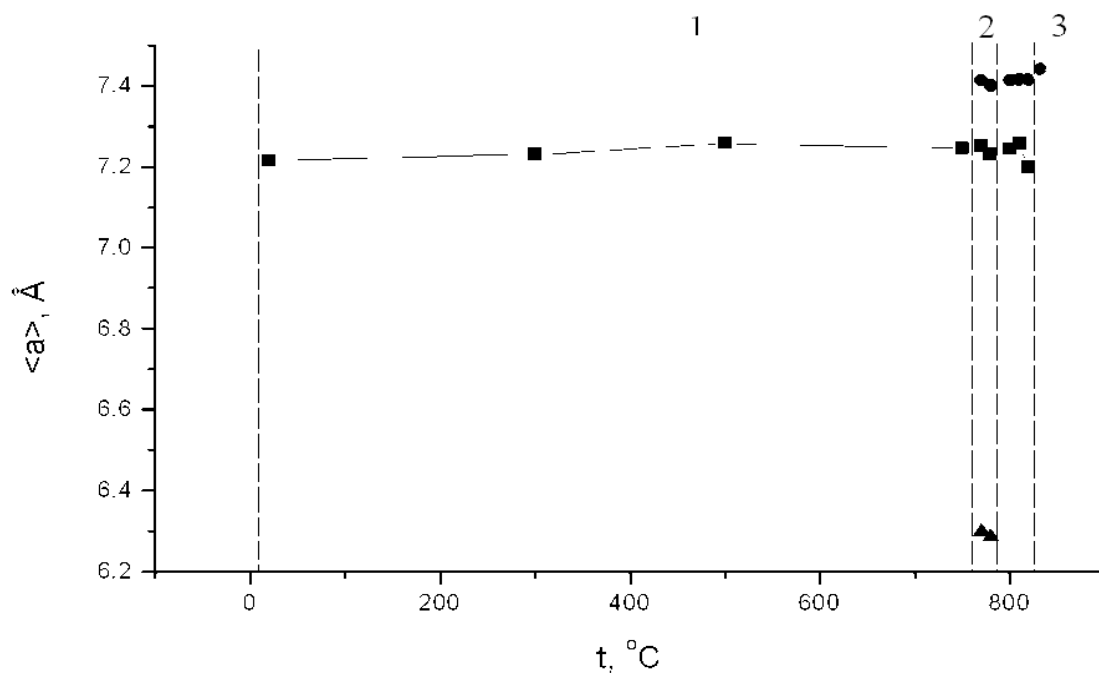


Рис. 42. Температурные зависимости среднего параметра ячеек для трех наблюдаемых фаз, 1 – ромбоэдрическая фаза (α - BiFeO_3 , ■), 2 – область сосуществования трех фаз – R3c, β - BiFeO_3 (▲), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 3 – область существования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (●).

Начиная с температуры 770°C , помимо основной α -фазы BiFeO_3 на рентгенограммах наблюдаются дифракционные отражения еще двух фаз: β - BiFeO_3 (содержание 30 %) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20 %). Область существования β -фазы BiFeO_3 в нашем случае сокращена ($770 - 780^\circ\text{C}$), по сравнению с аналогичной областью в монокристалле, где β - BiFeO_3 существует до 925°C , что можно связать с повышенной степенью дефектности керамического образца по сравнению с монокристаллическим, что облегчает структурные превращения. В области температур $800 - 820^\circ\text{C}$ сосуществуют 2 фазы: α -фаза BiFeO_3 (40 %) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (60 %). Дальнейший рост температуры приводит к полной трансформации феррита висмута при температуре 830°C в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, что в монокристаллах также наблюдается при более высоких температурах ($\sim 950^\circ\text{C}$).

[6]. Отметим, что анализ образца после его охлаждения с $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры, показал наличие только одной фазы - $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Таким образом, в керамическом образце BiFeO_3 при температурах $770 - 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается область сосуществования α -фазы BiFeO_3 , метастабильной β -фазы BiFeO_3 и паразитной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Выше $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается монотропный фазовый переход фаз феррита висмута в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Фазовый состав BiFeO_3 при высоких температурах следует учитывать при проведении высокотемпературных диэлектрических и магнитных измерений

5.3. Радиопоглощающие и радиоизлучающие свойства нестехиометрического феррита висмута

На рисунке 43 приведены спектры поглощения СВЧ энергии образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с различной концентрацией x ($0 \leq x \leq 0.20$). Для спектров поглощения всех измеренных образцов в диапазоне частот $3,2 \leq f \leq 12\text{ GHz}$ типично наличие небольшого постоянного поглощения энергии L на уровне 1-2 dB. На фоне этого поглощения наблюдаются осцилляции L различной интенсивности. Размытые максимумы с поглощением энергии от 3 до 11 dB в диапазоне частот от 3 до 11 GHz характерны для всех исследованных образцов (исключением являются спектры поглощения керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x=0,05$, которые обсуждаются отдельно). Причем, поглощение энергии в максимумах возрастает при увеличении концентрации x в образцах, а максимумы смещаются в область более высоких частот.

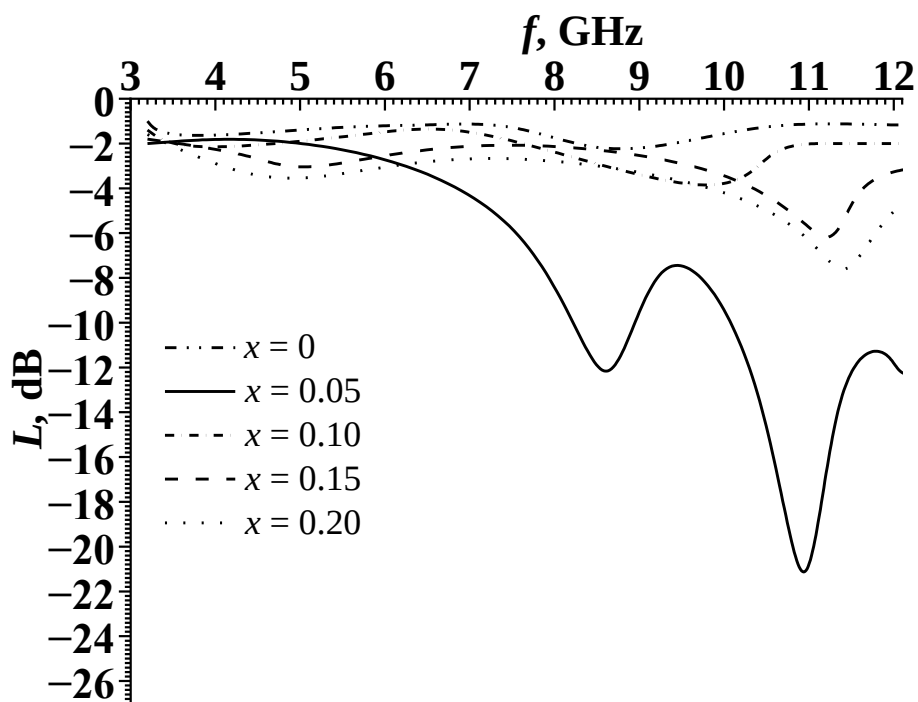


Рисунок 43 – Спектры поглощения СВЧ-энергии образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с различной концентрацией x ($0 \leq x \leq 0.20$)

При изучении мультиферроика BiFeO_3 в диапазоне 12,4-18 GHz наблюдали высокое поглощение энергии, пик которого смещался в область более низких частот при повышении температуры. Аналогичное явление описано при исследовании керамики BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ в X диапазоне (8-12 GHz). Предполагалось, что поглощение энергии вызвано релаксационными процессами дефектов.

Наличие в спектрах небольшого постоянного поглощения энергии L в исследуемых образцах, по-видимому, также обусловлено релаксацией дефектов. Рентгеноструктурные исследования показали, что синтезированные керамические образцы неоднородны по составу. Они содержат примесные фазы в виде селенита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При чем, с ростом концентрации x увеличивается концентрация примесной фазы муллита. Структурная нестехиометрия феррита висмута BiFeO_3 при этом растет, способствуя повышению концентрации неоднородностей, таких как кислородные вакансии,

дефектные центры. Возникает прыжковый механизм электропроводности, увеличивающий проводимость и затрудняющий процесс поляризации керамики. Известно, что релаксационные доменные процессы в образцах феррита висмута выражены слабо из-за высокой электропроводности керамики. Поэтому, наблюдаемые нами небольшие размытые максимумы в спектрах поглощения, величина и частота которых зависят от концентрации x , вызваны, по-видимому, релаксацией дефектов, концентрация которых изменяется с изменением x .

Спектр керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x=0,05$ существенно отличается от описанных выше спектров. Эта керамика обладает наибольшей поглощательной способностью. В области более низких частот (3-5 GHz) поглощение не велико, но в диапазоне частот 8-12 GHz средняя величина поглощения растет до $L = -(8 - 12)$ dB. На этом фоне на частотах $f = 8.6$ GHz и 11 GHz наблюдаются два острых пика поглощения энергии резонансного характера ($L_{\max 1} = -(10-15)$ dB и $L_{\max 2} = -(20-25)$ dB). Они, как и огромные максимумы резонансного типа в спектрах ряда твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{LaMnO}$ с концентрацией $x=0.1-0.9$, оптически прозрачного сегнетоэлектрика-релаксора PLZT-9/65/35 сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ вызваны, по-видимому, колебаниями элементов доменной структуры. Роль осцилляторов в кристаллитах керамики могут выполнять группы c - и a -клиновидных двойников с различными собственными резонансными частотами. При совпадении их собственных частот с частотой электрического поля происходит резонансное поглощение электромагнитной энергии.

Измеренные электрические характеристики керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x=0,05$ также количественно отличаются от других.

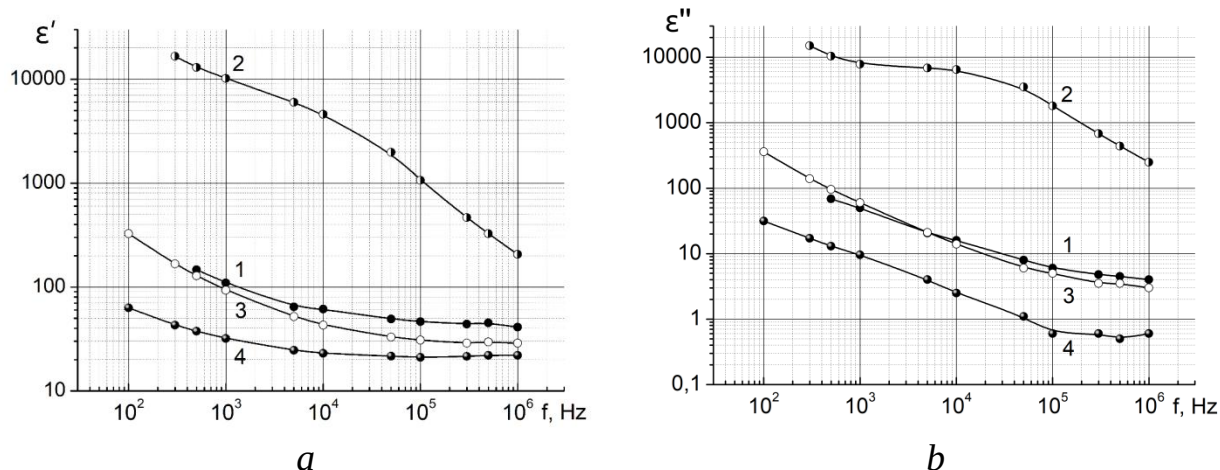


Рисунок 44 – Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией x равной: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,25

Частотные измерения, выполненные в диапазоне 50- 10^6 Гц показали, что реальная (ϵ') и мнимая (ϵ'') части диэлектрической проницаемости керамики с концентрацией $x=0,05$ на один-два порядка больше соответствующих величин других керамик (рисунок 44). Причем, низкочастотное значение ϵ' феррита висмута практически совпадает с литературными данными. В исследованном диапазоне частот для всех твердых растворов наблюдается типичная для керамики BiFeO_3 диэлектрическая дисперсия, обусловленная межфазной поляризацией типа Максвелла-Вагнера. В частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь керамики с концентрацией $x=0,05$ на фоне уменьшения $\text{tg}\delta$ с ростом частоты наблюдается небольшой максимум на частоте 10^4 Гц, отсутствующий в зависимостях $\text{tg}\delta(f)$ других твердых растворов. В зависимостях $\epsilon''(f)$ наблюдается только спад величины ϵ'' , пропорциональной диэлектрическим потерям. Максимум на кривой $\epsilon''(f)$, соответствующий центру диэлектрической дисперсии, располагается, очевидно, в области инфранизких частот.

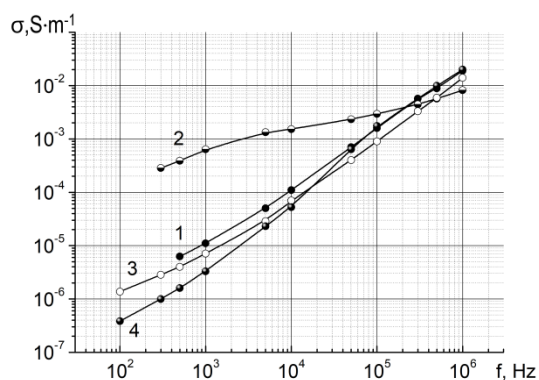


Рисунок 45 – Частотная зависимость удельной электропроводности керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией x равной: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,25

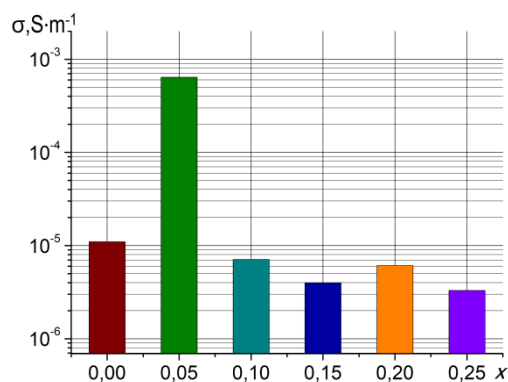


Рисунок 46 – Удельные проводимости керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с различной концентрацией x на частоте 1 кГц.

Полученная частотная зависимость действительной части удельной электропроводности $\sigma(f)$ ряда твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ представлена в логарифмическом масштабе на рисунке 3. Для всех измеренных образцов независимо от x электропроводность практически линейно возрастает с увеличением частоты. Высокую электропроводность BFO связывают с транспортом кислородных вакансий и с присутствием примесных фаз. В области низких частот ($f \approx 1$ кГц) керамика $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x=0,05$ отличается наибольшей электропроводностью (рисунок 4).

Аналогичная линейная зависимость $\sigma(f)$ типична для многих неупорядоченных материалов с повышенной проводимостью (композитов, аморфных и легированных полупроводников, проводящих полимеров). Она свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда и описывается степенной функцией: $\sigma(f) = C \cdot f^S$ [200]. Здесь S – параметр проводимости, характеризующий природу проводимости. Из частотной зависимости $\sigma(f)$ для керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x=0,05$ вычисленное значение $S \approx 0,5$, тогда как для всех других $S \approx 1$. Таким образом, в диапазоне частот $f < 10^6$ Гц для исследуемой керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ наблюдается сублинейная частотная

зависимость с параметрами проводимости $0 < S \leq 1$, что указывает на барьерно-прыжковый механизм режима проводимости с переменной длиной прыжка. В данном диапазоне частот отсутствуют изломы частотных характеристик $\sigma(f)$. Следовательно, в исследуемых твердых растворах отсутствуют переходы к квадратичным зависимостям $\sigma(f)$, которые характерны для некоторых неупорядоченных материалов, имеющих режим проводимости с постоянной длиной прыжка [200]. В образцах керамики, имеющих высокую проводимость и находящихся в электромагнитном поле, индуцируются вихревые токи (токи Фуко), вызывая дополнительные потери энергии.

Повышенные значения диэлектрической проницаемости и электропроводности, наличие острых максимумов в спектре поглощения СВЧ энергии не релаксационного происхождения в керамике с концентрацией $x=0,05$ обусловлены ее структурными особенностями. Рентгеноструктурные исследования показали, что для керамики этого типа характерны минимальные значения параметров ромбоэдрической фазы $R3c$ в гексагональной установке (a_H и c_H), параметра (a_R) и объёма перовскитовой подъячейки (V_R) в зависимости от недостатка ионов висмута Bi . По этой причине, по-видимому, жесткость доменной структуры и количество дефектов, выполняющих роль стопоров доменных стенок, в данной керамике меньше, а подвижность a - , так и c - доменных клиновидных двойников выше. При совпадении резонансной частоты пьезоэлектрических колебаний таких доменов с частотой электромагнитного поля наблюдается резонансное поглощение его энергии.

Кроме радиопоглощающих, исследованы также излучающие свойства системы микрополосковая линия–цилиндрический образец керамики $Bi_{1-x}FeO_3$. Известно, что микрополосковая линия (МПЛ) с цилиндрическим диэлектрическим резонатором на её поверхности составляют основу диэлектрических резонаторных антенн (DRA), которые широко распространены в настоящее время.

Спектры излучения, полученные для всех образцов феррита висмута при различной концентрации x ($0 \leq x \leq 0.20$), измеренные на разных высотах h ($0 \leq h$

≤ 8 мм) от поверхности образца в области частот 3,2 – 5,8 GHz, не имели принципиальных различий. На рисунке 5 представлены отдельные результаты исследований. Все спектры излучения напряженности электрического поля и индукции магнитного поля имеют по два четко выраженных максимума. (Здесь E^* и B^* - величины, пропорциональные E и B , соответственно). Наибольшее излучение, как и наибольшее поглощение, характерно для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с концентрацией $x = 0.05$.

В конструкциях DRA обычно применяются высокодобротные диэлектрические резонаторы с малыми диэлектрическими потерями и различные способы согласования резонатора с МПЛ. В данной работе исследуемый резонатор цилиндрической формы располагали симметрично в центре МПЛ на середине центрального проводника. Высокая сквозная проводимость и диэлектрические потери ухудшают добротность резонаторов-мультиферроиков. Тем не менее система МПЛ с резонаторами, выполненными из исследуемых твердых растворов феррита висмута, излучает около 10% электромагнитной энергии генератора.

По-видимому, источниками наблюдаемого слабого излучения, распространяющегося на высоту до 60 мм от поверхности образца, являются осциллирующие в электромагнитном поле МПЛ две группы элементов доменной структуры керамического образца. Не исключено, что большое количество дефектов, вызванных неоднородностью состава исследуемой керамики, могут вносить свой не только релаксационный, но и резонансный вклад. Этот факт подтверждается небольшим разбросом частот максимумов (4.5-5.5 ГГц) в двухмодовых спектрах излучения поля образцов твердых растворов с разными значениями x (рисунок 47).

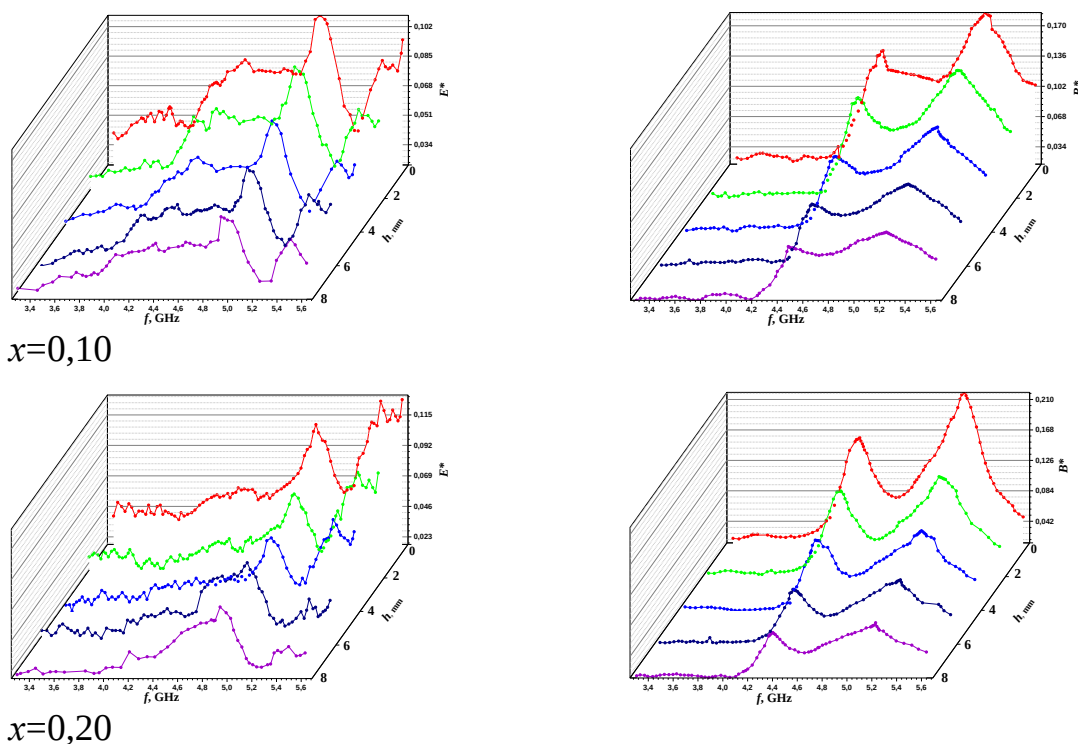


Рисунок 47 – Спектры интегрального излучения напряженности электрического поля и индукции магнитного поля на высоте h над поверхностью микрополосковой линии твердых растворов с концентрацией x

5.4. Особенности структуры, микроструктуры, радиоизлучающих и радиопоглощающих свойств механоактивированной и немеханоактивированной керамики BiFeO_3

Для определения структурных характеристик фаз, образовавшихся в процессе синтеза образцов мы использовали модели, приведенные в таблице 1.

Фрагменты рентгendifракционных профилей керамических образцов механоактивированного и немеханоактивированного BiFeO_3 при комнатной температуре представлены на рисунке 48. На дифрактограммах исходного керамического образца присутствуют все рентгеновские максимумы, присущие BiFeO_3 со структурой перовскита все рентгеновские максимумы, присущие BiFeO_3 со структурой перовскита Видно, что, помимо пиков, соответствующих основной фазе BFO, на всех рентгенограммах присутствуют пики,

соответствующие примесным фазам, а именно, кубической фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ типа селенита и орторомбической фазе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой типа муллита.

Таблица 24. Структурные и атомные параметры для соединений BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Wyck – позиции и кратность атомов в ячейке; x , y и z – координаты атомов; SOF – заселенности позиций атомами; B – тепловые параметры атомов.

Фаза,	Пространственная группа симметрии, параметры ячейки	Атом	Wyck	x	y	z	SOF	$B, \text{\AA}^2$
BiFeO_3	$R3c$ (№ 161) $a_H = 5.588(0) \text{\AA}$ $c_H = 13.867(1) \text{\AA}$ $V = 374.9 \text{\AA}^3$ $Z = 6$	Bi	$6a$	0	0	0	1	0.5
		Fe	$6a$	0	0	0.2212(15)	1	0.8
		O	$18b$	0.443(2)	0.012(4)	0.9543(20)	1	0
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	$I23$ (№ 197) $a = 10.184(0) \text{\AA}$ $V = 1056.1 \text{\AA}^3$ $Z = 1$	Bi1	$24f$	0.1763	0.3179	0.0139	1	0
		Fe1	$2a$	0	0	0	0.5	0
		Bi2	$2a$	0	0	0	0.5	0
		O1	$24f$	0.6487(7)	0.7465(8)	0.985(1)	1	0
		O2	$8c$	0.6841(7)	0.6841(7)	0.6841(7)	1	0
		O3	$8c$	0.8819(12)	0.8819(12)	0.8819(12)	1	0
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$Pbam$ (№ 55) $a = 7.940(0) \text{\AA}$ $b = 8.440(0) \text{\AA}$ $c = 6.010(0) \text{\AA}$ $V = 402.8 \text{\AA}^3$ $Z = 2$	Bi1	$4g$	0.176	0.175	0	1	0.8
		Fe1	$4h$	0.349	0.333	0.500	1	0.8
		Fe2	$4f$	0	0.500	0.244	1	0.8
		O1	$4g$	0.140	0.435	0	1	0.8
		O2	$8i$	0.385	0.207	0.242	1	0.8
		O3	$4h$	0.133	0.427	0.500	1	0.8
		O4	$2b$	0	0	0.500	1	0.8

То есть твердофазный синтез проходил с образованием примесных фаз, которые часто возникают при изготовлении феррита висмута. Оценка по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов максимальной интенсивности для каждой из фаз показала, что доля силленита составляет 4.7, а муллита 10.0 % для НМА ВФО и 2.5 и 6.5 % для МА ВФО, соответственно. Стоит отметить, что механоактивация приводит к уменьшению количества примесных фаз, при этом структура ВФО остается ромбоэдрической с пространственной группой $R\bar{3}c$ и параметрами ячейки $a_H = 5.575(1)$ и $c_H = 13.856(3)$ Å, взятыми в гексагональной установке. При этом наблюдается сужение рефлексов (012) почти в 1.5, а (124) – в 1.3 раза, и, как следствие, увеличение областей когерентного рассеяния.

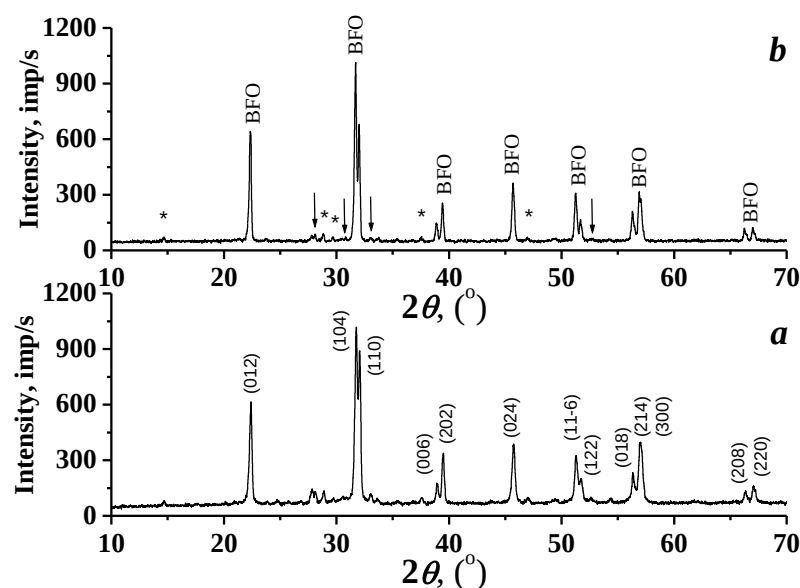


Рисунок 48 – Фрагменты рентгendifракционных профилей керамических образцов BiFeO_3 (a – немеханоактивированный; b – механоактивированный) при комнатной температуре. Для фазы типа BiFeO_3 индексы Миллера приведены для ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$ в гексагональной установке. Символами ($\downarrow$) и (*) обозначены рентгendifракционные отражения фазы селенита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, соответственно

Анализ микроструктуры кристаллитов керамики феррита висмута показал, что в обоих образцах присутствует как мелкодисперсная фаза, так и крупные зерна (рисунок 49). Для образца без МА размеры мелких зерен $\sim 0.5 \mu\text{m}$, крупных $\sim 4 \mu\text{m}$ и размеры более-менее равномерны в своих группах. В образце с МА субмикронные зерна достигают значений в $0.2\text{--}0.3 \mu\text{m}$, а крупные – до $6\text{--}7 \mu\text{m}$. Таким образом, отличия в размерах кристаллитов имеются на фоне экстремальных значений.

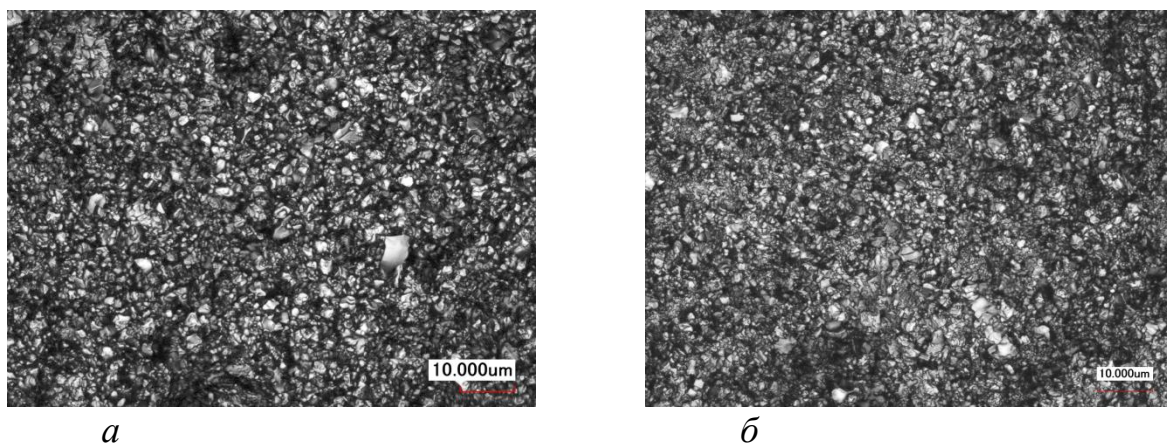


Рисунок 49 – Микрофотографии поперечных сколов образцов керамики BiFeO_3 с механоактивацией (*б*) и без нее (*а*) (по данным оптической микроскопии)

Форма крупных кристаллитов правильная, напоминает четырехугольную призму. Мелкие зерна имеют округлый, но объемный габитус. Это может быть связано с тем, что синтез проходил с присутствием жидкой фазы. Ее присутствие косвенно можно подтвердить и визуально – на изображениях имеются области, где довольно четко видны отпечатки "вырванных" в результате скола зерен, которые находились в подобии застывшей массы. Этот эффект больше относится к образцам с МА. В образцах без МА в основном можно наблюдать зеренные границы.

Данные СЭМ (рисунок 50) подтверждают результаты оптических измерений керамики феррита висмута: форма больших микрочастиц ближе к правильной геометрической, мелкие частицы более округлы. Размеры частиц для НМА образца лежат в диапазоне от 0.44 до $3.33 \mu\text{m}$, а для МА – в пределах $0.26\text{--}6.13 \mu\text{m}$. Это также качественно согласуется с оптическим распределением

по размерам – в результате механоактивации диапазон линейных размеров микрочастиц увеличивается.

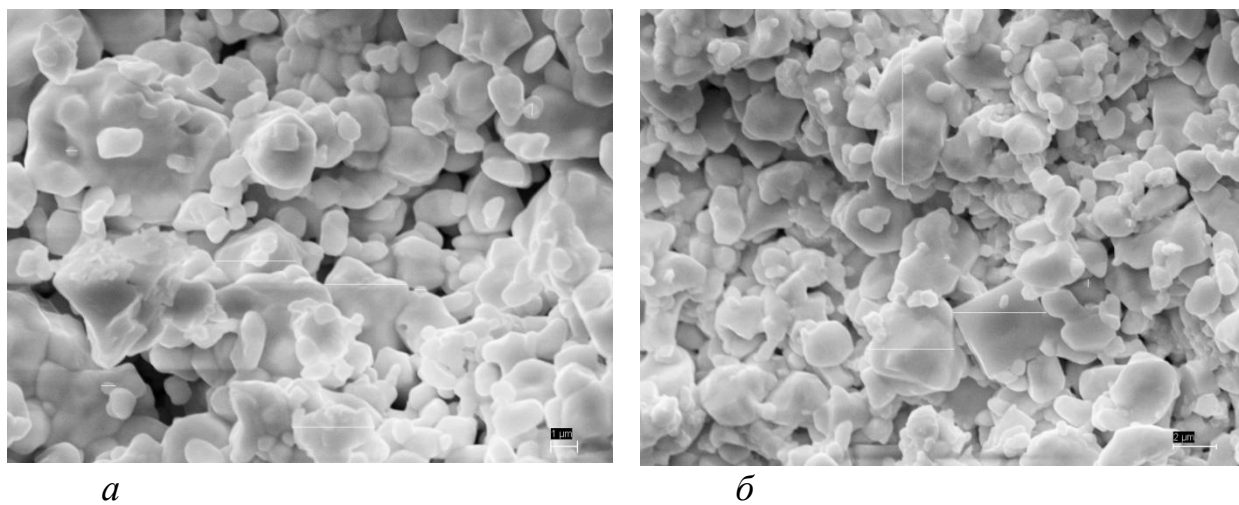


Рисунок 50 – Микрофотография поверхности керамики BiFeO_3 : *а* – без МА, *б* – МА образец (по данным СЭМ).

Измерения электрической составляющей электромагнитного поля в окрестности НМА образца керамики BiFeO_3 , расположенного на МПЛ, показали, что над ним присутствует слабое поле излучения, уменьшающееся с ростом расстояния от поверхности образца до антенны (рисунок 51, *а*). В спектрах излучения электрического поля зафиксированы две области излучения в диапазоне частот 4.8–5.8 GHz с максимумами при ~ 5.3 и ~ 5.7 GHz, причем интенсивность поля в более высокочастотной области выше.

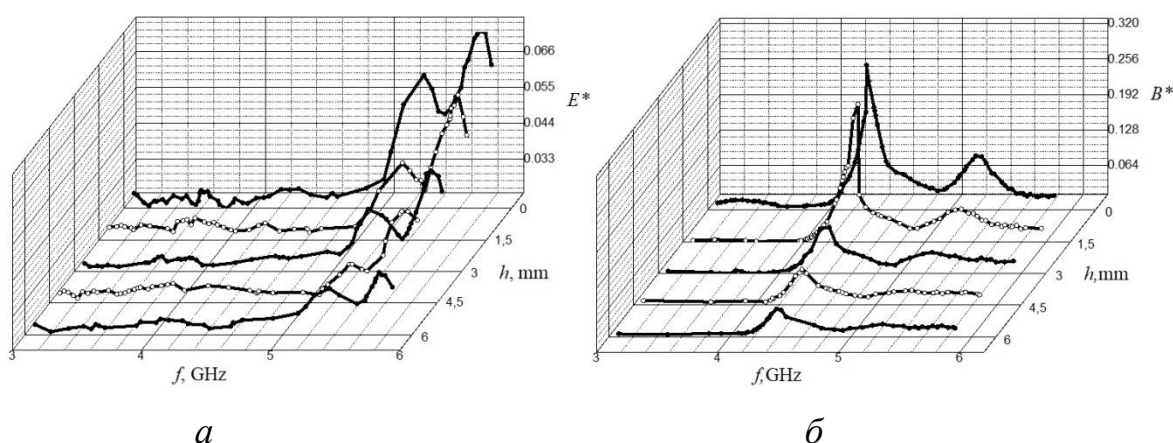


Рисунок 51 – Спектры излучения электрической E^* (*а*) и магнитной B^* (*б*) составляющих электромагнитного поля в зависимости от расстояния h до поверхности НМА образца керамики BiFeO_3

Спектры излучения магнитной составляющей электромагнитного поля (рисунок 51, б) также демонстрируют наличие поля над поверхностью образца и являются двухмодовыми в областях 4.2–4.8 и 4.8–5.4 GHz с максимумами излучения при ~ 4.3 и ~ 5.3 GHz. На более высоких частотах электромагнитное излучение отсутствует. Интенсивность излучения уменьшается с увеличением высоты, причем для более высокочастотной области это падение более выражено вплоть до полного исчезновения поля начиная с $h = 4.5$ mm.

Спектры излучения для механоактивированного образца керамики BiFeO_3 , так же, как и в случае образца без МА, остаются двухмодовыми и для напряженности электрического поля (рисунок 52, а), и для магнитной индукции (рисунок 52, б). Максимумы зависимостей $E^*(f)$ и $B^*(f)$ тоже приходятся примерно на 5.3, 5.7 GHz и 4.3, 5.3 GHz, соответственно, то есть механоактивация керамики не приводит к смещению максимумов полос поглощения. Характер спектров несколько меняется: максимальная интенсивность излучения на графике $E^*(f)$ приходится на низкочастотную область, а высокочастотная составляющая магнитного поля не исчезает даже при высотах до 6 mm.

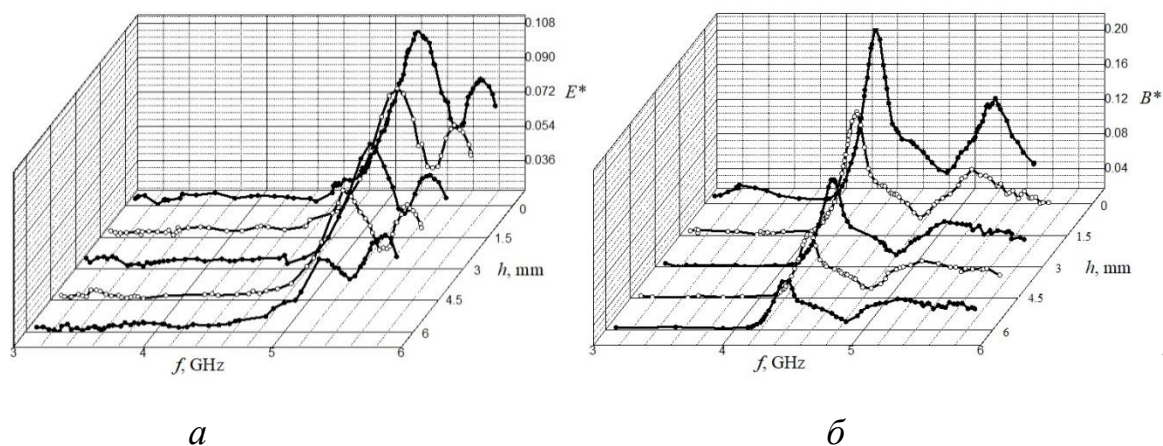


Рисунок 5 – Спектры излучения электрической E^* (а) и магнитной B^* (б) составляющей электромагнитного поля в зависимости от расстояния h до поверхности МА образца керамики BiFeO_3

Таким образом, рассмотренные спектры свидетельствуют о трансформации части энергии, поглощенной образцами керамики BiFeO_3 , в энергию электромагнитного излучения.

На рисунке 53 представлены спектры поглощения немеханоактивированного и механоактивированного образцов керамики феррита висмута.

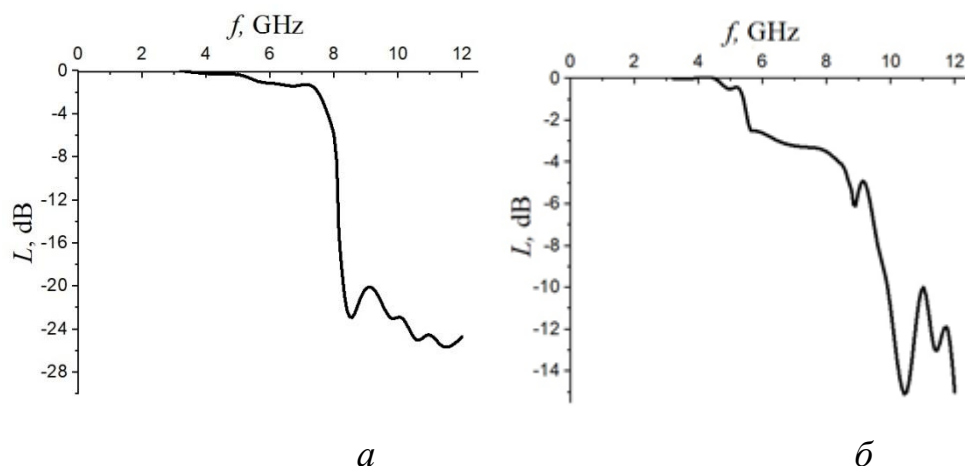


Рисунок 53 – Спектры поглощения электромагнитного поля керамическими образцами BiFeO_3 : *a* – без механоактивации, *б* – механически активированного

Анализ спектров показывает, что в области до ~ 7.5 GHz поглощение СВЧ энергии образцами практически отсутствует (0–2 dB). При более высоких частотах в диапазоне до 12 GHz наблюдается заметное поглощение энергии. В спектрах наблюдаются максимумы поглощения, причем исходная (не механоактивированная) керамика поглощает энергию в большей степени (до - 25 dB), чем механоактивированная (до - 16 dB). Характер поглощения также несколько отличается: для исходной керамики уровень поглощения слабо меняется, тогда как в случае механоактивированной зафиксированы более резкие колебания. Для исходной керамики вид спектра поглощения обусловлен, скорее всего, релаксационными процессами. Более острые пики в спектре механоактивированного образца, возможно, свидетельствует о поглощении энергии по резонансному механизму.

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ИТТРИЯ

6.1. Структурные особенности нестехиометрического манганита иттрия

Соединения со структурой перовскита и родственных структурных типов на протяжении многих лет остаются в центре внимания физики и химии твёрдого тела благодаря уникальному сочетанию электронных, магнитных и сегнетоэлектрических свойств. Среди них особое место занимают гексагональные манганиты редкоземельных элементов $RMnO_3$ ($R = Y, Ho, Er, Yb$ и др.), которые являются классическими мультиферроиками – материалами, где сосуществуют магнитный и электрический порядки [201–216]. Это сосуществование открывает широкие перспективы для создания устройств нового поколения: элементов спинтроники, энергонезависимой памяти с электрическим переключением, а также высокочувствительных датчиков. Однако практическая реализация таких устройств сталкивается с серьёзной проблемой: функциональные характеристики манганитов чрезвычайно чувствительны к отклонениям от номинального химического состава – дефициту редкоземельного элемента, образованию кислородных вакансий, а также к наличию примесных фаз. Влияние этих факторов на локальную и среднесрочную структуру остаётся недостаточно изученным, что затрудняет целенаправленный синтез материалов с воспроизводимыми свойствами.

Манганиты иттрия $Y MnO_3$ относятся к классу мультиферроиков, в которых сосуществуют сегнетоэлектрический и магнитный порядки, что открывает перспективы их использования в устройствах спинтроники и энергонезависимой памяти. Свойства $Y MnO_3$ крайне чувствительны к отклонению от стехиометрии, в особенности к дефициту ионов Y^{3+} и образованию кислородных вакансий. Несмотря на значительное число работ, посвящённых исследованию дефектной структуры манганитов, остаётся неясным, как именно распределяются кислородные вакансии в

кристаллической решётке, как они влияют на локальные искажения и каким образом можно контролировать дефектообразование с помощью добавок-модификаторов. Решение этих вопросов необходимо для целенаправленного управления функциональными свойствами $Y_{1-x}MnO_3$.

Необходимо выявить взаимосвязи между нестехиометрией по иттрию ($Y_{1-x}MnO_3$), образованием кислородных вакансий и структурными искажениями в гексагональном манганите иттрия и физическими свойствами, а также оценка влияния добавки хлорида натрия ($NaCl$) на характер дефектообразования. Для достижения этого были синтезированы образцы с различной степенью дефицита иттрия ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$) как без добавок, так и с введением 1 мас. % $NaCl$, а их кристаллическая структура и микроструктура были изучены методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Для анализа фазового состава и структурных изменений получены рентгеновские дифракционные картины образцов манганита иттрия с общей формулой $Y_{1-x}MnO_{3-\delta}$ (рисунок 54) и $Y_{1-x}MnO_{3-\delta} + 1$ масс. % $NaCl$ (рисунок 55), где $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ и $0,10$.

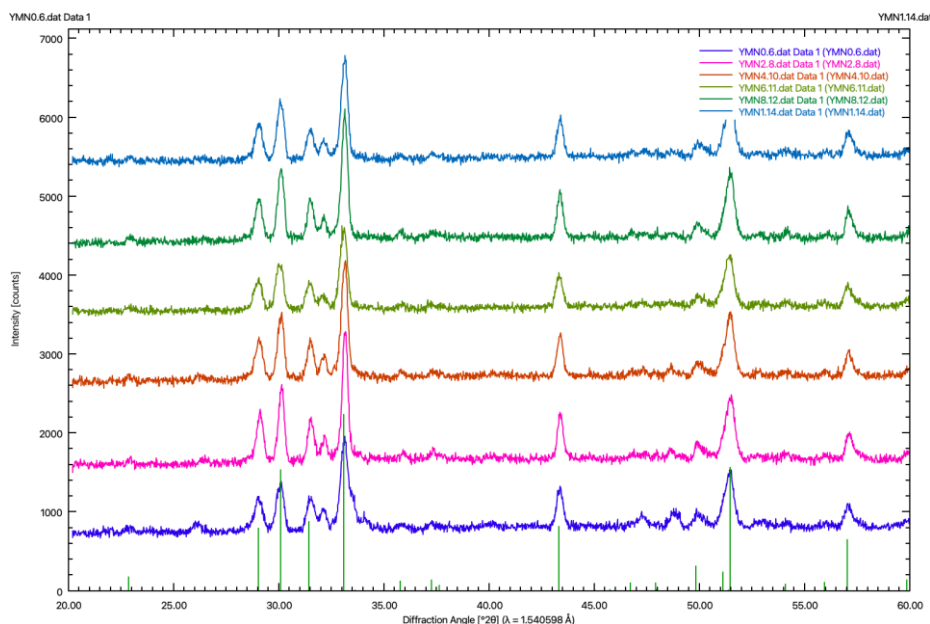
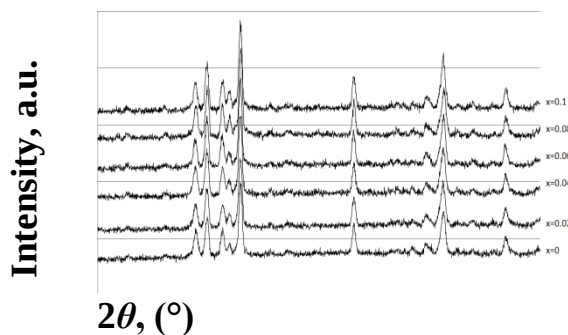


Рисунок 54 – Дифрактограммы $Y_{1-x}MnO_{3-\delta}$ при x от 0 до 0.10 с шагом $\Delta x = 0.02$ и $\delta = 3 - 2.85$

Рисунок 55 – Дифрактограммы $Y_{1-x}MnO_3 - \delta + 1$ масс. NaCl при x от 0 до 0.10 с шагом $\Delta x = 0.02$ и $\delta = 3 - 2.85$



Полученные дифракционные картины для всех шести образцов каждой партии демонстрируют основные рефлексы, характерные для гексагональной фазы $YMnO_3$ с пространственной группой $R\bar{6}_3 cm$. Наиболее интенсивные пики, соответствующие плоскостям (100), (002), (101), (110) и (112), присутствуют во всех образцах, что подтверждает образование основной гексагональной фазы. В то же время по мере увеличения x от 0 до 0.10 на дифракционных картинах появляются дополнительные пики, связанные с примесными фазами, такими как Y_2O_3 и/или Mn_3O_4 . Как показано на рисунке 1, по мере увеличения дефицита иттрия от $x = 0$ до $x = 0.10$ на дифракционных картинах образцов без добавки NaCl появляются дополнительные пики, связанные с примесными фазами. В то же время, как видно на рисунке 2, для образцов с добавлением NaCl такие пики примесей менее выражены.

После проведения рентгенофазового анализа двух партий образцов нестехиометрического манганита иттрия, все полученные дифракционные картины были обработаны в специализированной программе Profex. Первая партия образцов соответствует системе $Y_{1-x}MnO_3 - \delta$. Вторая партия образцов соответствует системе $Y_{1-x}MnO_3 - \delta + 1$ масс.% NaCl. Каждая дифракционная картина обрабатывалась с использованием единой методологии.

На основании полученных зависимостей параметров решетки a и c гексагональной структуры и объёма элементарной ячейки V от степени дефицита ионов Y^{3+} и количества вакансий кислорода в $Y_{1-x}MnO_3 - \delta$ и

$Y_{1-x}MnO_3 - \delta + 1$ масс. % NaCl было установлено, что при увеличении дефицита иттрия наблюдается общая тенденция к увеличению параметров решётки, однако данные демонстрируют некоторый разброс, связанный с погрешностями уточнения и возможной неоднородностью образцов.

По мере увеличения дефицита ионов Y^{3+} и появления вакансий кислорода кристаллическая решетка становится более «рыхлой». Из-за этого связи между атомами ослабевают, они «расслабляются» и отдаляются друг от друга, чтобы уменьшить напряжение в структуре. В результате расстояния между атомами увеличиваются, а вместе с ними увеличиваются параметры решетки и объемы элементарных ячеек.

Несмотря на общую тенденцию к увеличению параметров решётки с увеличением дефицита ионов Y^{3+} , параметры демонстрируют заметный разброс, выходящий за пределы стандартных погрешностей уточнения. Это связано не со случайной ошибкой измерений, а с физической неоднородностью образцов. При увеличении x кислородные вакансии распределяются по объёму неравномерно: формируются микрообласти с различной локальной концентрацией дефектов. В результате рентгеновская дифракция регистрирует суперпозицию сигналов от областей с разными параметрами решётки, что проявляется в асимметрии и уширении пиков, а при профильном анализе – в кажущемся «скачкообразном» изменении уточняемых параметров. Таким образом, разброс значений a , c и V отражает реальную гетерогенность дефектной структуры, а не погрешность метода. Дополнительным вкладом может быть наличие двух сосуществующих гексагональных фаз идеальной и дефектной с близкими, но не совпадающими параметрами решётки, что также приводит к осцилляциям уточняемых величин при вариации начальных приближений в методе Ритвельда.

На основе анализа уширения дифракционных пиков получены данные о величинах областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений для ряда образцов $Y_{1-x}MnO_3 - \delta$ и $Y_{1-x}MnO_3 - \delta + 1$ масс. % NaCl, позволяющие оценить степень нарушения идеальной структуры. ОКР показывает средний

размер областей, в которых кристаллическая решетка остается идеальной, а микронапряжения отражают локальные искажения и дефекты.

Результаты расчета микронапряжений и областей когерентного рассеяния для первой партии образцов представлены на рисунках 56-59.

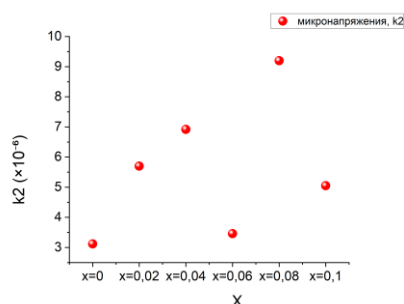


Рисунок 56 – Микронапряжения образцов $Y_1 - xMnO_3 - \delta$

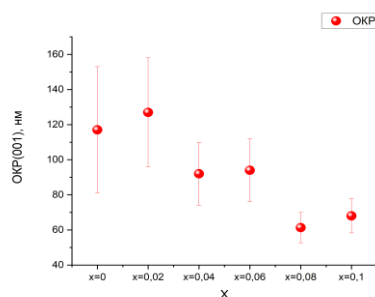


Рисунок 57 – ОКР, рассчитанные по дифракционным отражениям (001) образцов $Y_1 - xMnO_3 - \delta$

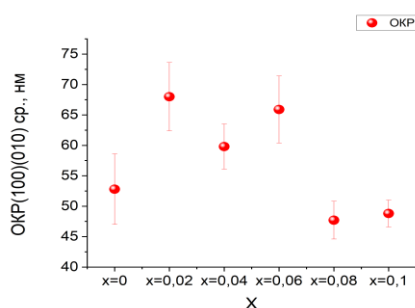


Рисунок 58 – ОКР, рассчитанные по дифракционным отражениям (100)/(010) образцов $Y_1 - xMnO_3 - \delta$

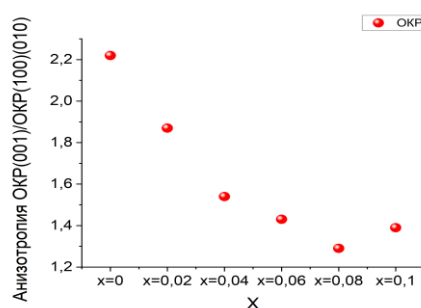


Рисунок 59 – Анизотропия ОКР(001)/ОКР(100)(010) образцов $Y_1 - xMnO_3 - \delta$

Аналогичным образом была построена корреляция между микронапряжениями и ОКР(hkl) от концентрации для $Y_1 - xMnO_3 - \delta + 1$ масс. % NaCl всех шести синтезированных образцов с различной степенью дефицита ионов Y^{3+} и кислородных вакансий. С увеличением дефицита ионов Y^{3+} наблюдается тенденция к уменьшению ОКР, что свидетельствует о дефектообразовании. Однако разброс значений может указывать на гетерогенность образцов. При добавлении NaCl ситуация меняется: области

начинают увеличиваться, поскольку добавка помогает убирать часть дефектов, уменьшает внутренние деформации и стабилизирует решетку.

Для всех образцов обеих партий была снята оптическая микроскопия с целью изучения изменения морфологии поверхности при увеличении концентрации x . Использовался поляризационный оптический микроскоп МП-3. Изображения, при увеличении 250х, показывают, что поверхность всех 12 образцов визуально однородна. На ней отсутствуют крупные трещины, расслоения или поры размером более 10 мкм. При данном увеличении не наблюдается различий в морфологии между образцами двух партий образцов. Для детального анализа микроструктуры (размер зерен и шероховатость) необходимо использовать атомно-силовую микроскопию или сканирующую электронную микроскопию.

6.2. Магнитные свойства собиглсти нестехиометрического манганита иттрия

Магнитные измерения $Y_1 - xMnO_3 - \delta$ и $1 - xMnO_3 - \delta + 1$ масс. % NaCl позволяют понять, как изменяется магнитное поведение материала с увеличением дефицита иттрия и вакансий кислорода. Основное внимание уделяется зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля. Полученные данные помогут выявить взаимосвязь между структурными дефектами и магнитными характеристиками образцов.

Для наглядности на рисунках 60, 61 приведены петли гистерезиса для образцов с $x = 0.04; 0.08; 0.10$, по одному из каждой серии.

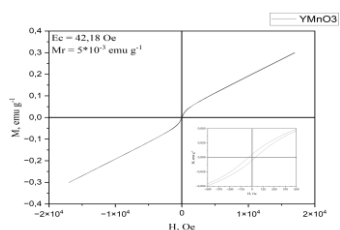


Рисунок 60а – M - H зависимость

$Y_{0.96}MnO_{2.94}$

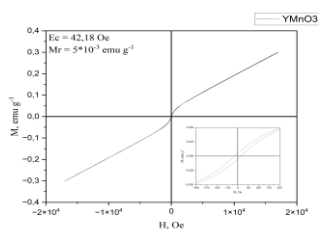


Рисунок 60б – M - H зависимость

$Y_{0.92}MnO_{2.88}$

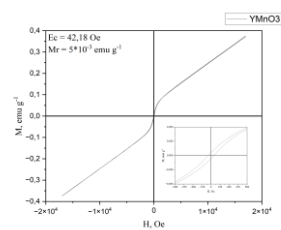


Рисунок 60в – M - H зависимость

$Y_{0.90}MnO_{2.85}$

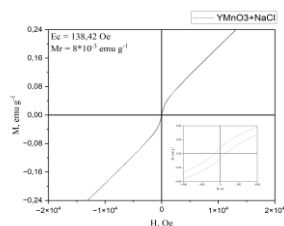


Рисунок 61а – $M-H$ зависимость
 $Y_{0.96}MnO_{2.94}^{+}$
 1 масс. % NaCl

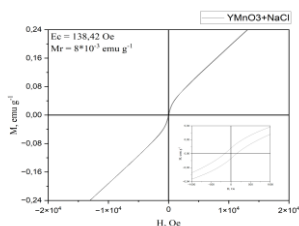


Рисунок 61б3 – $M-H$ зависимость
 $Y_{0.92}MnO_{2.88}^{+}$
 1 масс. % NaCl

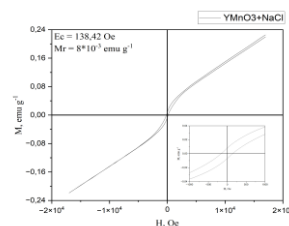


Рисунок 61в – $M-H$ зависимость
 $Y_{0.90}MnO_{2.85}^{+}$
 1 масс. % NaCl

Проведенные магнитные измерения показали, что увеличение дефицита ионов Y^{3+} и количества вакансий кислорода в образцах $Y_{1-x}MnO_3 - \delta$ оказывает значительное влияние на их магнитные свойства. По сравнению с исходным составом наблюдаются изменения намагниченности и характера магнитного упорядочения. Эти результаты подтверждают, что структурные дефекты напрямую связаны с магнитными свойствами материала. Что касается влияния добавления NaCl, то намагниченность в образцах с NaCl значительно ниже, чем в образцах без NaCl, несмотря на одинаковую степень нестехиометрии. Рост намагниченности связан с образованием кислородных вакансий, которые нарушают антиферромагнитное упорядочение. Возникают нескомпенсированные спины и фрустрации, что приводит к появлению ферромагнитной компоненты.

Таким образом, исследовано влияние нестехиометрии состава манганита иттрия на структуру и физические свойства $Y_{1-x}MnO_3$. Методом твердофазного синтеза было получено 12 образцов ($x = 0-0,10$), 6 из которых были дообогащены 1 масс. % NaCl для снижения температуры спекания. Структура была изучена с помощью метода Ритвельда, а магнитные свойства – с помощью вибрационной магнитометрии.

Установлено, что увеличение дефицита ионов Y^{3+} приводит к увеличению параметров гексагональной решетки a , c и объема V элементарной ячейки. Это связано с образованием вакансий кислорода, которые ослабляют межатомные

связи и делают структуру более «рыхлой». Добавление NaCl способствует росту областей когерентного рассеяния (ОКР) и снижению микронапряжений, а также позволяет снизить температуру спекания на 250–300 °С. Выявлена анизотропия: кислородные вакансии сильнее влияют на параметры решётки в плоскости ab , чем вдоль оси c , что связано со слоистой структурой $Y\text{MnO}_3$.

Магнитные измерения показали, что увеличение дефицита ионов Y^{3+} и концентрации кислородных вакансий приводит к росту намагниченности за счёт нарушения антиферромагнитного порядка и возникновения нескомпенсированных спинов

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе, методом сорбции, совместного осаждения и из золь-гель смеси подготовлены прекурсоры для твердофазного синтеза LaMnO_3 . Методом твердофазного синтеза изготовлены твердые растворы составов $(1-x)\text{LaMnO}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$); $Y_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10$); $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$); $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ ($x = 0 - 1$, $\Delta x = 0.1$). Из прекурсоров, приготовленных мокрыми методами, проведен высокотемпературный синтез *in situ*; для $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ определены параметры нестехиометрии x и y .

1. Показано, что управлять содержанием $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в LaMnO_3 можно не только неизовалентным замещением ионов La, но и изменением параметров нестехиометрии x и y в составах $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ отжигами при разных температурах.
2. Определено, что для системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ между фазами $R3c$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) и $R-3c$ ($x = 0.50$) при комнатной температуре наблюдается кубическая фаза $Rm-3m$ ($x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$). Наличие кубической фазы при комнатной температуре свидетельствует о том, что фазовые переходы в соответствующих составах происходит при более низких температурах.
3. Мессбауэровские исследования твердых растворов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750$ °С, показали, что все ионы железа в исследуемых твердых растворах находятся в состоянии Fe^{3+} . При $x = 0.10$ (T_1

= 700 °С) и $x = 0.15$ ($T_2 = 750$ °С) происходит разрушение пространственной спин-модулированной структуры. Повышение концентрации ионов Pb^{2+} приводит к возникновению кислородных вакансий при сохранении Fe^{3+} , а не к образованию смешанного валентного состояния $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}$. Дефицит кислорода приводит к ослаблению магнитных свойств..

4. Механоактивированная керамика феррита висмута поглощает электромагнитную СВЧ энергию до -16 дБ, тогда как образцы немеханоактивированного ВФО – до -25 дБ. В обоих случаях керамики способны излучать слабое электромагнитное поле, которое уменьшается с ростом высоты над образцом.
5. В нестехиометрических керамиках $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.20$ концентрация дефектов определяет переход от дефектно-релаксационного к резонансному типу СВЧ-поглощения и генерации вторичного излучения. При $x = 0.05$, достигаются: увеличение ϵ' и ϵ'' на 1–2 порядка, барьерно-прыжковая проводимость с параметром $s \approx 0.5$ и резонансное поглощение СВЧ-энергии на частотах 8.6 и 11.0 ГГц (до -25 дБ), обусловленное пьезоэлектрическими колебаниями клиновидных двойников доменной структуры.
6. В нестехиометрических гексагональных манганитах $\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_3-\delta$. ($0 \leq x \leq 0.10$, варьирование дефицита иттрия и кислорода индуцирует анизотропное расширение элементарной ячейки (преимущественно в плоскости ab), рост микронапряжений и усиление ферромагнитной компоненты намагниченности за счет нарушения антиферромагнитного порядка некомпенсированными спинами. Добавление 1 масс. % NaCl обеспечивает снижение температуры спекания на 250–300 °С, подавление примесных фаз ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$) и релаксацию микродеформаций решетки, стабилизируя структуру за счет уменьшения локальной гетерогенности.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллонг Р. Нестехиометрия. Неорганические материалы переменного состава. М.: Мир, 1974. – 288 с.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 224 с.
3. A.M. Abakumov, J. Hadermann, S. Bals, I.V. Nikolaev, E.V. Antipov, G. Tendeloo. Crystallographic Shear Structures as a Route to Anion-Deficient Perovskites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 6697-6700.
4. A.M. Abakumov, J. Hadermann, G. Tendeloo, E.V. Antipov. Chemistry and Structure of Anion-Deficient Perovskites with Translational Interfaces // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91, N 6. – P. 1807-1813.
5. E.O. Wollan, W.C. Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[\text{La}_{(1-x)}, \text{Ca}_x]\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – P. 545-563.
6. J.B. Goodenough, J.M. Longo. 3 Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds // *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series.* / Ed. K.-H. Hellwege. Group III / Vol. 4a. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York. – 1970. – P. 207-262.
7. Th. Proffen, R.G. DiFrancesco, S.J.L. Billinge, E.L. Brosha, G.H. Kwei, Th. Proffen. Measurement of the local Jahn-Teller distortion in $\text{LaMnO}_{3.006}$ // *Phys. Rev. B* – 1999. – V. 60. – P. 9973-9977.
8. В.С. Захвалинский, R. Laiho, К.Г. Лисунов, Е. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, J. Salminen, В.Н. Стамов. Получение и магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.154$) // *Физика твердого тела.* – 2006. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2175-2182.
9. В.С. Захвалинский, R. Laiho, К.Г. Лисунов, Е. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, I. Salminen, В.Н. Стамов. Получение и магнитные

свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0-0.154$) // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2175-2182.

10. A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, V.G. Trotsenko, A.A. Bush. Valence state of manganese and iron ions in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ systems from Mn2p, Mn3s, Fe2p and Fe3s X-ray photoelectron spectra. Effect of delocalization on Fe3s spectra splitting // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 647. – P. 947-955.

11. А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.В. Сиколенко, А.Н. Петров, В.А. Черепанов, Е.А. Филонова. Ферро- и антиферромагнитное упорядочение в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 1. – С. 103-109.

12. J. Töpfer, J.B. Goodenough. Transport and Magnetic Properties of the Perovskites $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$ // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 1467-1474.

13. M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki. Oxygen nonstoichiometry, thermo-chemical stability and lattice expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2011. – V. 195. – P. 7-15.

14. I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, V.L. Kozhevnikov, P. Colomban, K.R. Poeppelmeier. High-temperature phase equilibria in the oxide systems $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.5}-\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 1093-1099.

15. E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, A.V. Chukin, I.I. Leonidov, V.L. Kozhevnikov. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in electron doped $\text{Ca}_{0.6-y}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 638. – P. 44-49.

16. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита // Кристаллография. – 1972. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 316-322.

17. Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов окислов со структурой типа перовскита // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – Вып. 1. – С. 94-98.
18. Catalan G., Scott J. F. Physics and applications of bismuth ferrite // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21, No. 24. – P. 2463–2485.
19. Sosnowska I., Schäfer W., Kockelmann W., Andersen K. H., Troyanchuk I. O. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese and praseodymium // *Applied Physics A*. – 2002. – Vol. 74, No. 1. – P. s1040–s1042.
20. Rojac T., Bencan A., Drazić G., Sakamoto N., Ursic H., Jancar B., Tavchar G., Makarovic M., Walker J., Malic B., Kosec M. Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO₃ controlled by oxygen vacancies // *Nature Materials*. – 2017. – Vol. 16, No. 3. – P. 322–327.
21. Shvartsman V. V., Zhai S., Lupascu D. C. Maxwell-Wagner dielectric relaxation in multiferroic BiFeO₃ ceramics // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, No. 10. – P. 104102.
22. Gavrilova L. Y., Cherepanov V. A., Proskurnina N. V., Voronin V. I. Oxygen nonstoichiometry and crystal structure of YMnO_{3-δ} // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 19-21. – P. 1789–1793.
23. Roessli B., Schefer J., Petrakovskii G., Ouladdiaf B., Boehm M., Staub U., Pomjakushina E. Non-stoichiometry and magnetic order in multiferroic hexagonal YMnO₃ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17, No. 48. – P. 7593–7602.
24. Y. Regaieg, G. Delaizir, F. Herbst, L. Sicard, J. Monnier, D. Montero, B. Villeroy, S. Ammar-Merah, A. Cheikhrouhou, C. Godart, M. Koubaa. Rapid solid state synthesis by spark plasma sintering and magnetic properties of LaMnO₃ perovskite manganite // *Materials Letters*. – 2012. – V. 80. – P. 195-198.
25. K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito. Mechanochemical synthesis of LaMnO_{3+δ} fine powder assisted with water vapor // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – P. 1399-1402.

26. C. Bernard, B. Durand, M. Verelst, P. Lecante. Hydrothermal synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: F.T.I.R. and W.A.X.S. investigations of the evolution from amorphous to crystallized powder // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 2821-2826.
27. F. Mitchell, D.N. Argyrou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to magnetic and transport properties // *Phys. Rev. B* – 1996. – V. 54. – P. 6172-6183.
28. H. Najjar, J-F. Lamonier, O. Mentré, J-M. Giraudon, H. Batis. Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO_{3+y} catalysts in methane oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 106. – P. 149-159.
29. M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, Y. Sugitani. Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 283. – P. 102-105.
30. S. Miyoshi, J. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Y. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki. Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 257-263.
31. А.С. Манкевич, Д.М. Цымбаренко, И.Е. Корсаков, Ю.К. Фетисов, К.Е. Каменцев, А.А. Буш. Керамика и тонкие плёнки $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ // *Перспективные материалы*. – 2008. – Вып. 6 (1). – С. 470-475.
32. H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda, M. Nagao. Crystal structure of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ synthesized using poly(acrylic)acid // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1993. – V. 104. – P. 460-463.
33. H. Taguchi, A. Sugita, M. Nagao, K. Tabato. Surface characterization of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ powder annealed in air // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 119. – P. 164-168.
34. R. Spinicci, A. Delmastro, S. Ronchetti, A. Tofanari. Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO_3 perovskite towards methane combustion // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 78. – P. 393-399.

35. Рудская А.Г. Особенности структур и фазовых переходов Mn-содержащих и родственных перовскитов. Автореферат дисс. докт. физ.-мат. наук. – 2017. – 54 с.

36. А.Г. Кочур, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Шевцова. Валентное состояние ионов марганца в керамике $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 684-687

37. A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Goglev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko. Valence state of the manganese ions in mixed-valence $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2012. – V. 185. – P. 175-183.

38. A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Goglev, V.G. Smotrakov. Single-crystal rare earths manganites $\text{La}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{A}_y\text{Mn}_\alpha\text{O}_{3\pm\beta}$ (A = Ba, Pb): Crystal structure, composition, and Mn ions valence state. X-ray diffraction and XPS study // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2013. – V. 186. – P. 14-24.

39. Рудская А.Г., Пустовая Л.Е., Кофанова Н.Б., Куприянов М.Ф. Особенности твердофазного синтеза $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ // Журнал структурной химии. – 2005. – Том 46. – № 4. – С. 669-673.

40. .G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Goglev, A.V. Nikolskii. X-ray photoelectron study of temperature effect on the valence state of Mn in single crystal YMnO_3 // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2014. – V. 195. – P. 1-7.

41. Л.В. Боровских, Г.Н. Мазо, В.М. Иванов. Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах // Вестн. Моск. ун-та, серия 2, химия. – 1999. – Т. 40. – № 36. – С. 373-374.

42. V.I. Pavlov, A.K. Bogush, L.V. Balylo. Magnetic Phase Transitions in $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ // Cryst. Res. Technol. – 1984. – V. 19. – N. 12. – P. 237-245.

43. A.K. Bogush, V.L. Pavlov, L.V. Balyko. Structural phase transition in the $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ system // *Crystal Res. and Technol.* – 1983. – V. 18. – N 5. – P. 589-598.
44. G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado. Structural characterization of $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_{3\pm\delta}$ by x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 014412.
45. L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, G. Flor. Effects of cation vacancy distribution in doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2005. – V. 178. – P. 2042-2049.
46. R. Hammami, N.H. Batis, H. Batis, Ch. Minot. Cation-deficient lanthanum manganite oxides: Experimental and theoretical studies // *Solid State Sciences.* – 2009 – V. 11. – P. 885-893.
47. S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki. Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 154– 155. – P. 257-263.
48. S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO_3 with oxygen-deficit nonstoichiometry // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 161. – P. 209-217.
49. Y. Ren, R. Küngas, R.J. Gorte, Ch. Deng. The effect of A-site cation ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 212. – P. 47-54.
50. O.V. Merkulov, R.R. Samigullin, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev. Defect chemistry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2016. – V. 243. – P. 190-197.
51. M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier. *p*-Type electron transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ at high temperatures // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2005. – V. 178. – P. 921-927.

52. M. Sogaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 1489-1503.
53. А.Г. Рудская, С.В. Чаговец, Е.В. Ананьева, М.Ф. Куприянов. Эффекты изменения стехиометрии LaMnO_3 // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 807-808.
54. A.G. Rudskaya, N.B. Kofanova, M.F. Kupriyanov. In Situ Studies of LaMnO_3 Phases Formation When used of Different Precursors // *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. – 2015. – V. 2. – N. 12. – P. 15–24.
55. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. М.: Физматлит. – 1961. – 604 с.
56. Choudhary, R.N.P. Development of Bismuth-Based Electronic Materials from Indian Red Mud / R.N.P. Choudhary, C. Behera, P.R. Das, R.R. Das // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – N 8. – Part A. – P. 12253–12264.
57. Нагаев, Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э.Л. Нагаев, // *Успехи физических наук*. – 1996. – Т. 166. – № 8 – С. 834–858.
58. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *Успехи физических наук*. – 2012. – Т. 182. – № 6 – С. 593–620.
59. Moure, C. Magnetic features in REMeO_3 perovskites and their solid solutions (RE = rare-earth, Me = Mn, Cr) / C. Moure, O. Pena // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 337–338. – P. 1–22.
60. Байков, Ю.М. Влияние избыточного кислорода на электрические и магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) при $77 < T < 300$ К / Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Ю.П. Степанов // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – Вып. 1 – С. 131–133.
61. Mahesh, R. Effect of the internal pressure due to the A-site cations on the giant magnetoresistance and related properties of doped rare-earth

- manganates $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Y}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) / R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 120. – P. 204–207. doi:10.1006/jssc.1995.1398
62. Nagaev, E.L. Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors / E.L. Nagaev // Physics Reports. – 2001. – V. 346. – P. 387–531.
63. Dagotto, E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // Physics Reports. – 2001. – V. 344. – P. 1–153.
64. Jonker, G.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker, J.H. Van Santen // Physica. – 1950. – V. 16. – N 3. – P. 337–349.
65. Mikhalev, K.N. Nuclear Magnetic Resonance in Manganites / K.N. Mikhalev, Z.N. Volkova, A.P. Gerashchenko // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – V. 115. – N 11. – P. 1139–1159.
66. Laukhin, V. Pressure effects on the metal-insulator transition in magnetoresistive manganese perovskites / V. Laukhin, J. Fontcuberta, J.L. Garcia-Munoz, X. Obradors // Phys. Rev. B. – 1997 – V. 56. – N 16. – P. R10009–R10012.
67. Гуфан, Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан. М.: Изд-во Наука. – 1982. – 304 с.
68. Coey, J.M.D. Mixed-valence manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar // Advances in Physics. – 1999. – V. 48. – N 2. – P. 167–293.
69. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Ленингр.: Изд-во Наука. – 1971. – 476 с.
70. Кенциг, В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / В. Кенциг. М.: Изд-во Иностранной литературы. – 1960. – 235 с.
71. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы. / Ф. Иона, Д. Шеране. М.: Мир. – 1965. – 556 с.

72. Cowley, R.A. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics / R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli and G.M. Rotaru // *Advances in Physics*. – 2011. – V. 60. – N 2. – P. 229–327.
73. Westphal, V. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the «relaxor» ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / V. Westphal, W. Kleeman, M.D. Glinchuk // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – N 6. – P. 847–850.
74. Blinc, R. Local Polarization Distribution and Edwards-Anderson Order Parameter of Relaxor Ferroelectrics / R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, and R. Pirc // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – N 2. – P. 424–427.
75. Pirc, R. Spherical random-bond-random field model of relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60. – N 19. – P. 13470–13478.
76. Fornasini, P. On EXAFS Debye-Waller factor and recent advances / P. Fornasini, R. Grisenti // *J. Synchrotron Rad.* – 2015. – V. 22. – P. 1242–1257.
77. Ishimatsu, N. Differences in local structure around Co and Fe of the $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system determined by X-ray absorption fine structure / N. Ishimatsu, T. Watanabe, K. Oka, M. Azuma, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Ina, N. Kawamura // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V. 92. – P. 054108.
78. Groenewegen, P.P.M. Debye-Waller *B* Values of Some NaCl-Type Structures and Interionic Interaction / P.P.M. Groenewegen, C. Huiszoon // *Acta Cryst.* – 1972. – A28. – P. 164.
79. Subias, G. Effect of cation vacancies in the local structure and transport properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: A Mn *K*-edge x-ray-absorption study / G. Subias, J. Garcia, J. Blasco, M.G. Proietti // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 58. – N 14. – P. 9287–9293.
80. Leontsev, S.O. Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics / S.O. Leontsev, R.E. Eitel // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2010. – V. 11. – P. 044302 (13).

81. Rodel, J. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics / J. Rodel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92. – N 6. – P. 1153–1177.
82. Takenaka, T. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics / T. Takenaka, H. Nagata // J. Europ. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 2693 (8).
83. Panda, P.K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials / P.K. Panda // J. Mater. Sci. – 2009. – V. 44. – P. 5049–5062.
84. Ringgaard, E. Properties of Lead-Free Piezoceramics Based on Alkali Niobates / E. Ringgaard, T. Wurlitzer, W.W. Wolny // Ferroelectrics. – 2005. – V. 319. – P. 97–107.
85. Shrout, T.R. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? / T.R. Shrout, Sh.J. Zhang // J. Electroceram. – 2007. – V. 19. – P. 111–124.
86. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета. – 1983. – 156 с.
87. Назаренко, А.В. Особенности структурных состояний в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-Y}\text{MnO}_3$ / А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, П.Ю. Тесленко, Н.Б. Кофанова // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – N 8. – С. 1523–1525.
88. Разумная, А.Г. Фазовые состояния в системе твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / А.Г. Разумная, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 11. – С. 2171–2174.
89. Dash, S. Dielectric and impedance spectroscopy of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ multiferroics / S. Dash, R. Padhee, P.R. Das, R.N.P. Choudharya // Phase Transitions. – 2014. – V. 87. – N 3. – P. 223–235.
90. Сатулова, Е.В. Возможности создания новых мультиферроиков на основе твердых растворов $\text{BiFeO}_3\text{-LiNbO}_3$ и $\text{LaMnO}_3\text{-LiNbO}_3$ / Е.В. Сатулова, Е.В. Ананьева, П.Ю. Тесленко, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов // III Международный междисциплинарный

- молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». – Ростов-на-Дону: Изд-во МАРТ. – 2014, 2-6 сентября. – Т. 2. – Вып. 3. – С. 250–254.
91. Фесенко, Е.Г. Доменная структура сегнетоэлектрических кристаллов / Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. // Ростов-на-Дону: 1990. – 247 с.
 92. Петренко, А.Г. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках / А.Г. Петренко, В.В. Приседский // К.: УМК ВО. – 1989. – 103 с.
 93. Hilczer, B. Influence of lattice defects on the properties of ferroelectrics / B. Hilczer // Mater. Sci. – 1976. – V. 2. – N 1–2. – P. 3–12.
 94. Константинов, Г.М. Структурные особенности сегнетоэлектрических твердых растворов оксидов перовскитовой структуры в областях морфотропных переходов: дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / Г.М. Константинов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского государственного университета. – 1989. – 205 с.
 95. Чебанова, Е.В. Формирование структурных состояний PbTiO_3 и его твердых растворов с PbSnO_3 и PbMnO_3 при разных условиях приготовления. Взаимосвязь структур типа перовскита и пироклора: дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / Е.В. Чебанова. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного Федерального университета, 2007. – 186 с.
 96. Amin, A. Phenomenological and structural study of a low-temperature phase transition in the $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ system / A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross // J. of Solid State Chemistry – 1981. – V. 37. – P. 248–255.
 97. Noheda, B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 63. – N 1. – P. 014103–014112.

98. Noheda, B. Low-temperature superlattice in monoclinic $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ / B. Noheda, L. Wu, Y. Zhu // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – N 6. – P. 060103–060106.
99. Bell, A.J. A two order parameter thermodynamic model for $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ / A.J. Bell, E. Furman // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42. – N 12. – P. 7418–7423.
100. Sergienko, I.A. Phenomenological theory of phase transitions in highly piezoelectric perovskites / I.A. Sergienko, Yu. M. Guban, S. Urazhdin // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – N 14. – P. 144104–144110.
101. Pandey, D. Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics / D. Pandey, A.K. Singh, S. Baik // *Acta Crystallographica A.* – 2008. – V. 64. – N 1. – P. 192–203.
102. Bouregba, R. Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ thin-film capacitors / R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, G. Leclerc // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99. – N 3. – P. 034102–034108.
103. Huang, H. Grain-size effect on ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solutions induced by surface bond contraction / H. Huang, C.Q. Sun, Z. Tianshu, P. Hing // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – N 18. – P. 184112–184118.
104. Beitollahi, A. Phase formation study of PZT nanopowder by mechanical activation method at various conditions / A. Beitollahi, M. Moravej // *J. of Material Science* – 2004. – V. 39. – P. 5201–5207.
105. Lee, C.-Y. Synthesis of nano-sized polycrystalline PZT powders using molecular building blocks by designed chemical route / C.-Y. Lee, N.-H. Tai, S.-H. Hsieh // *J. of Nanoparticle Research* – 2006. – V. 8. – P. 287–292.
106. Zhou, Z.H. Giant strain in $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ nanowires / Z.H. Zhou, X.S. Gao, J. Wang // *Applied Physics Letters* – 2007. – V. 90. – N 5. – P. 052902–052904.

107. Zhu, X.H. Perovskite lead zirconium titanate nanorings: Towards nanoscale ferroelectric "solenoids"? / X.H. Zhu, P.R. Evans, D. Byrne, A. Schilling, C. Douglas et al // Applied Physics Letters – 2006. – V. 89. – N 12. – P. 122913–122915.
108. Naumov, I.I. Spontaneous polarization in one-dimensional $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ nanowires / I.I. Naumov, H. Fu // Phys. Rev. Letters – 2005. – V. 95. – N 24. – P. 247602–247605.
109. Shimizu, M. Effects of film thickness and grain size on the electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by MOCVD / M. Shimizu, S. Nakashima, K. Kaibara, H. Fujisawa, H. Niu // Ferroelectrics – 2000. – V. 241. – P. 191–198.
110. Beech F, Miragliaŷ S, Santoroŷ A, RothŷRŷ S, Neutron study of the crystal structure and vacancy distribution in the superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter (18,1978) PRBMD 35 (1987) 8778-8781 Issue 16.
111. Garbauskas M F, ArendtŷRŷ H, Kasperŷ JŷS, Single-crystal X-ray structure of the high-temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$, Inorganic Chemistry INOCA 26 (1987) 3191-3193.
112. Сиротин, Ю.И. Основы кристаллофизики / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. М.: Наука. – 1975. – 680 с.
113. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelecrrics. –1994. – V. 162. – P. 317–338.
114. Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. М.: Химия. – 1985. – 256
115. Catalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 2463–2485.
116. Schileo, G. Recent developments in ceramic multiferroic composites based on core/shell and other heterostructures obtained by solegel routes / G. Schileo // Progress in Solid State Chemistry. – 2013. – V. 41. – N 4. – P. 87–98.

117. Martin, L.W. Multiferroic and magnetoelectric heterostructures / L.W. Martin, R. Ramesh // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – P. 2449–2470.
118. Kleemann, W. Magnetoelectric Coupling in Disordered Multiferroics / W. Kleemann // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 428. – P. 64–73.
119. Giliolia, E. High pressure and multiferroics materials: a happy marriage / E. Giliolia, L. Ehm // *IUCrJ*. – 2014. – V. 1. – P. 590–603.
120. Koroglu, U. Structural, electronic, elastic and vibrational properties of BiAlO₃: A first principles study / U. Koroglu, S. Cabuk, E. Deligoz // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 574. – P. 520–525.
121. Belik, A.A. High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite-like BiAlO₃ and Pyroxene-like BiGaO₃ / A.A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – N 1. – P. 133–139
122. Bouhemadou, A. Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite BiAlO₃ / A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Djabi // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – P. 556–561
123. Belik, A.A. BiScO₃: centrosymmetric BiMnO₃-type oxide / A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak, E. Takayama-Muromachi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 706–707
124. Inaguma, Y. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type BiScO₃ – PbTiO₃ solid solution/ Y. Inaguma, A. Miyaguchi, M. Yoshida, T. Katsumata, Y. Shimojo, R. Wang, T. Sekiya // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – N 1. – P. 231–235
125. Dragomir, M. Synthesis peculiarities of BiVO₃ perovskite / M. Dragomir, M. Valant // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 5963–5966.
126. Darie, C. Magnetic and crystal structures of BiCrO₃ / C. Darie, C. Goujon, M. Bacia, H. Klein, P. Toulemonde, P. Bordet, E. Suard // *Solid State Sciences*. – 2010. – V. 12. – P. 660–664

127. Sugawara, F. Magnetic Properties and Crystal Distortions of BiMnO_3 and BiCrO_3 / F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, S. Akimoto // J. Phys. Soc. Jpn. – 1968. – V. 25. – P. 1553–1558.
128. Bensaid, D. Structural and Electronic Properties of BiXO_3 ($X = \text{Mn, Fe, Cr}$) / D. Bensaid, N-E. Benkhetto, A. Kourdassi // Journal of Modern Physics. – 2011. – V. 2. – P. 642–650.
129. Huang, J. Microwave hydrothermal synthesis of BiFeO_3 : Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties / J. Huang, G. Tan, W. Yang, L. Zhang, H. Ren, A. Xia // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – V. 25. – P. 84–88.
130. Koval, V. Effect of dysprosium substitution on crystal structure and physical properties of multiferroic BiFeO_3 ceramics / V. Koval, I. Skorvanek, M. Reece, L. Mitoseriu, H. Yan // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – V. 34. – P. 641–651
131. Kaczkowski, J. Electronic Structure of the Cubic Perovskites BMO_3 ($M = \text{Al, Ga, In, Sc}$) / J. Kaczkowski, A. Jezierski // Acta Physica Polonica A. – 2013. – V. 214. – N 5. – P. 852–854.
132. Belik, A.A. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO_3 / A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S-I. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Yu. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 798–803
133. Ishiwata, S. Pressure-induced metal-insulator transition in BiNiO_3 / S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – P. 569–571.
134. Azuma, M. Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in BiNiO_3 / M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M.G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, J.P. Attfield // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 14433–14436.

135. Kaczkowski, J. Electronic structure and lattice dynamics of orthorhombic BiGaO_3 / J. Kaczkowski // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 613. – P. 175–180.
136. Yi, W. Crystal structure and properties of high-pressure-synthesized BiRhO_3 , LuRhO_3 , and NdRhO_3 / W. Yi, Q. Liang, Y. Matsushita, M. Tanaka, X. Hu, A.A. Belik // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 200. – P. 271–278
137. Li, C. First-principles study of the structure, electronic, and optical properties of orthorhombic BiInO_3 / C. Li, H. Wang, B. Wang, R. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 071902 (3).
138. Alonso, J.A. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A Neutron Diffraction Study / J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 917–923.
139. Wang, J. Phase transition and thermal expansion of the LaAlO_3 single crystal at high temperatures / J. Wang, N. Ishizawa, X. Ye // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 594. – P. 23–26.
140. Mahmood, A. Improvements in electrical and dielectric properties of substituted multiferroic LaMnO_3 based nanostructures synthesized by co-precipitation method / A. Mahmood, M.F. Warsi, N.M. Ashiq, M. Sher // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 47. – P. 4197–4202
141. Huang, Q. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite / Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene // *Phys. Rev. B*. – 1997. – V. 55. – N 22. – P. 14987–14999
142. Krishnamoorthy, C. Magnetic and magnetotransport properties of Ce doped nanocrystalline LaMnO_3 / C. Krishnamoorthy, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, R. Nirmala, S.K. Malik // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 438. – P. 1–7

143. Romero, M. Synthesis by molten salt method of the $A\text{FeO}_3$ system ($A = \text{La, Gd}$) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization / M. Romero, R.W. Gomez, V. Marquina, J.L. Perez-Mazariego, R. Escamilla // *Physica B.* – 2014. – V. 443. – P. 90–94.
144. Shahee, A. Structural studies on Multiferroic $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CrO}_3$ Perovskites / A. Shahee, D. Kumar, N.P. Lalla // *AIP Conf. Proc.* – 2011. – V. 1349. – P. 1243–1244.
145. Abazari, R. Perovskite LaFeO_3 nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: Morphology, crystal structure, and their optical properties / R. Abazari, S. Sanati // *Superlattices and Microstructures.* – 2013. – V. 64. – P. 148–157
146. Rusakov, D.A. Structural Evolution of the $\text{BiFeO}_3\text{-LaFeO}_3$ System / D.A. Rusakov, A.M. Abakumov, K. Yamaura, A.A. Belik, G. Tendeloo, E. Takayama-Muromachi // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 285–292.
147. Ulrich, C. Raman Scattering in the Mott Insulators LaTiO_3 and YTiO_3 : Evidence for Orbital Excitations / C. Ulrich, A. Gossling, M. Gruninger, M. Guennou, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, G. Khaliullin, B. Keimer // *Phys. Rev. Lett. Prl.* – 2006. – V. 97. – P. 157401
148. Ferreira, R.D.P. Quantum Mechanical Study of YTiO_3 to the Investigation of Piezoelectricity / R.D.P. Ferreira, M.A.B. Santos, M.S. Lobato, J.P. Barbosa, M.S. Farias, A.F. Figueiredo, J.C. Pinheiro, O. Treu-Filho, R.T. Kondo // *Physics Research International.* – 20011. – V. 2011. – P. 123492 (6).
149. Buassi-Monroy, O.S. Synthesis of crystalline YCoO_3 perovskite via sol–gel method / O.S. Buassi-Monroy, C.C. Luhrs, A. Chavez-Chavez, C.R. Michel // *Materials Letters.* – 2004. – V. 58. – P. 716–718.
150. Knizek, K. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 / K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, T.T.M. Palstra // *Eur. Phys. J. B.* – 2005. – V. 47. – P. 213–220.

151. Zhu, Z. Electronic structure and evolution of spin state in YCoO_3 / Z. Zhu, J. Guo, Y. Jia, X. Hu // *Physica B.* – 2010. – V. 405. – P. 359–362
152. Ross, N.L. High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of YAlO_3 perovskite / N.L. Ross, J. Zhao, R.J. Angel // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2004. – V. 177. – P. 1276–1284.
153. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. – 1972. – 248 с
154. Бацанов, С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР. – 1962. – 196 с.
155. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета. – 1983. – 156
156. Куприянов, М.Ф. Современные методы структурного анализа веществ: учебник / М.Ф. Куприянов, А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Ю.В. Кабиров, А.Г. Разумная. – Ростов н/Дону: Изд-во ЮФУ. – 2009. – 288 с.
157. Kraus, W. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – V. 29. – P. 301–303.
158. Wollan, E.O. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x]\text{MnO}_3$. / E.O. Wollan, W.C. Koehler // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – P. 545–563
159. Рудская А.Г., Пустовая Л.Е., Кофанова Н.Б., Куприянов М.Ф. Особенности твердофазного синтеза $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ // *Журнал структурной химии.* – 2005. – Том 46. – № 4. – С. 669–673.
160. Goodenough, J.B. Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds / J.B. Goodenough, J.M. Longo // *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series.* / Ed. K.-H. Hellwege. Group III / Vol. 4a. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York. – 1970. – P. 207–262.

161. Dezanneau, G. Structural characterization of $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_{3\pm\delta}$ by x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy / G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 014412.
162. Malavasi, L. Effects of cation vacancy distribution in doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites / L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, G. Flor // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2005. – V. 178. – P. 2042–2049.
163. Ren, Y. The effect of A-site cation ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites / Y. Ren, R. K ngas, R.J. Gorte, Ch. Deng // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 212. – P. 47–54.
164. Miyoshi, S. Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 154–155. – P. 257–263.
165. Miyoshi, S. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO_3 with oxygen-deficit nonstoichiometry / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 161. – P. 209–217.
166. Töpfer, J. Transport and Magnetic Properties of the Perovskites $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$ / J. Töpfer, J. B. Goodenough // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1467–1474.
167. Rudskaya, A.G. In Situ Studies of LaMnO_3 Phases Formation When used of Different Precursors / A.G. Rudskaya, N.B. Kofanova, M.F. Kupriyanov // *International Journal of Advanced Research in Chemical Science.* – 2015. – V. 2. – N. 12. – P. 15–24. ISSN 2349-039X (Print) & ISSN 2349-0403 (Online) www.arcjournals.org.

168. Рудская, А.Г. Эффекты изменения стехиометрии LaMnO_3 / А.Г. Рудская, С.В. Чаговец, Е.В. Ананьева, М.Ф. Куприянов // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 807–808.
169. Дергунова, Н.В. Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов окислов со структурой типа перовскита / Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – Вып. 1. – С. 94–98.
170. Lao, I. Suppression of Jahn-Teller distortion and insulator-to-metal transition in LaMnO_3 at high pressures / I. Lao, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G.Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, M.P. Pasternak // High Pressure Research. – 2002. – V. 22. – P. 325–329
171. Gordy, W.A. A new method of determining electronegative from other atomic properties / W.A. Gordy // Phys. Rev. – 1946. – V. 69. – P. 604–607.
172. Бацанов, С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР. – 1962. – 197 с.
173. Broadbent, S.R. Percolation processes. I. Crystals and mazes / S.R. Broadbent, J.M. Hammers // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1957. – V. 53. – P. 629–661.
174. Шкловский, Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3. – С. 401–435.
175. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка – М.: Наука. – 1982. – 176 с.
176. Rodriguez-Carvajal, J. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 / J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – N 6. – R3189–R3192.
177. J.B. Goodenough, J.M. Longo. / Ed. K.-H. Hellwege. Group III / Vol. 4a. Berlin – Heidelberg – N.Y.: Springer-Verlag. (1970). P. 207.

178. J.B. Goodenough, J. Zhou. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 036003 (2015). R. Asih, M. Gufron and Darminto. *Padjadjaran Inter. Phys. Symp.* **1554**, 50 (2013).
179. R. Asih, M. Gufron and Darminto. *Padjadjaran Inter. Phys. Symp.* **1554**, 50 (2013).
180. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко. *ФТТ* **51**, 10, 1984 (2009).
181. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, D.V. Karpinsky, V. Sirenko, V. Sikolenko, V. Efimov. *Eur. Phys. J. B* **73**, 375 (2010).
182. T.Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui, M. Shikano. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **988**, 0988 (2007).
183. A. Erkişi, E.K. Yıldırım, G. Gökoğlu. *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450205 (2014).
184. J. Hadermann, A.M. Abakumov, I.V. Nikolaev, E.V. Antipov, G. Tendeloo. *Solid State Sci.* **10**, 382 (2008).
185. M. Wang, G. Tan. *Mater. Res. Bull.* **46**, 438 (2011).
186. A.M. Abakumov, J. Hadermann, S. Bals, I.V. Nikolaev, E.V. Antipov, G. Tendeloo. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6697 (2006).
187. I.V. Nikolaev, H. D'Hondt, A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, D.V. Sheptyakov, V.Yu. Pomjakushin, K.V. pokholok, D.S. Filimonov, G. Tendeloo, E.V. Antipov. *Phys. Rev. B* **78**, 024426 (2008).
188. A.M. Abakumov, J. Hadermann, G. Tendeloo, E.V. Antipov. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 6, 1807 2008
189. K.A. Googlev, A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolskii, A.G. Rudskaya, S.I. Shevtsova. *Physica Scripta.* **99 (6)**, 0659a6 (2024)
190. G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, J.-M. Breton, H. Chiron, J. Juraszek, Tae-Jin Park, S.S. Wong. *Current Appl. Phys.* **15**, 417 (2015).
191. В.М. Денисов, Н.В. Волков, Л.А. Иртюго, Г.С. Патрин, Л.Т. Денисова. *ФТТ* **54**. 6, 1234 (2012).

192. И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П. Кубрин, А.А. Амиров, А.А. Павелко, В.А. Алёшин, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, И.А. Осипенко, Д.А.
193. F. Menil. J. Phys. Chem. Solids. **46**, 7, 763 (1985).
194. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, D.A. Sarychev, S.A. Prosandeev, M.A. Malitskaya. Phys. Rev. B **85**. 224412 (2012).
195. В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. ФТТ **51**, 3, 518 (2009).
196. В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, Т.В. Губайдуллина. Письма в ЖЭТФ **100**, 7, 518 (2014).
197. M.B. Stearns. Phys. Rev. B **4**. 4081 (1971).
198. A.G. Abubakarov, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina. Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya **78**, 8, 940 (2014).
199. Л.А. Шилкина, Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко. Вестник Луганского Национального университета имени В. ДАЛЯ **7**, 25, 24 (2019).
200. E.N. Sidorenko, A.G. Rudskaya, A.A. Babenko, I.I. Natkhin, A.O. Galatova. D.I. Rudsky. Ferroelectrics **606**, 50 (2023).
201. Van Aken B.B., Palstra T.T.M., Filippetti A., Spaldin N.A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ // Nature Materials. 2004. Vol. 3. P. 164-170. DOI: 10.1038/nmat1080.
202. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. Vol. 38. No. 8. P. R123-R152. DOI: 10.1088/0022-3727/38/8/R01.
203. Lorenz B., Wang Y.Q., Sun Y.Y., Chu C.W. Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO₃ and YMnO₃ // Physical Review B. 2004. Vol. 70. No. 21. P. 212412. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.212412.
204. Deng S., Cheng S., Xu C., Ge B., Sun X., Yu R., Duan W., Zhu Y., Zhu J. Roles of Oxygen Vacancy in Improper Ferroelectrics // Microscopy and

- Microanalysis. 2018. Vol. 24. Suppl. 1. P. 80-81. DOI: 10.1017/S1431927618000867.
205. Cheng S., Li M., Meng Q. Manipulation of Magnetic Properties by Oxygen Vacancies in Multiferroic YMnO_3 // *Advanced Functional Materials*. 2016. Vol. 26. No. 22. DOI: 10.1002/adfm.201505031.
206. Mou F., Sun W., Wang J. Rapid microwave synthesis and structural phase diagram of $\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x}\text{MnO}_3$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2014. Vol. 69. No. 7. P. 761-766. DOI: 10.5560/znb.2014-4058.
207. Muñoz A., Alonso J.A., Casais M.T., Martínez-Lope M.J., Martínez J.L., Fernández-Díaz M.T. The magnetic structure of YMnO_3 perovskite revisited // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14. No. 12. P. 3285-3294. DOI: 10.1088/0953-8984/14/12/315.
208. Iliev M.N., Lorenz B., Litvinchuk A.P., Wang Y.-Q., Sun Y.Y., Chu C.W. Structural, transport, magnetic properties and Raman spectroscopy of orthorhombic $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17. No. 21. P. 3333-3346. DOI: 10.1088/0953-8984/17/21/017.
209. Kassimi F.Z., Zaari H., Benyoussef A., Rachadi A., El Kenz A. Electronic, Magnetic, Electric and Magnetocaloric Properties of the Multiferroic Orthorhombic YMnO_3 // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2022. Vol. 35. P. 2493-2503. DOI: 10.1007/s10948-022-06217-5.
210. Blasco J., García J., Subías G. Structural and magnetic study of $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ perovskites // *Physical Review B*. 2009. Vol. 80. No. 10. P. 104431. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.104431.
211. Gundilovich N.N., Popov R.Yu., Dyatlova E.M., Buka A.V., Marinenko A.N. Исследование процесса фазообразования при синтезе керамических материалов на основе модифицированного манганита иттрия // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2021. No. 2. С. 45-52.

212. Lorenz B., Wang Y.Q., Chu C.W. Ferroelectricity in perovskite HoMnO_3 and YMnO_3 // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76. No. 10. P. 104405. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.104405.
213. Kumar A., Sharma S. Effect of A-site doping on the magnetic properties of YMnO_3 // PhD Thesis. Mumbai: Homi Bhabha National Institute, 2010. 196 p.
214. Nakamura M., Tokunaga Y., Kawasaki M., Tokura Y. Multiferroicity in an orthorhombic YMnO_3 single-crystal film // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98. No. 8. P. 082902. DOI: 10.1063/1.3555462.
215. Ishiwata S., Kaneko Y., Tokunaga Y., Taguchi Y., Arima T., Tokura Y. Perovskite manganites hosting versatile multiferroic phases with symmetric and antisymmetric exchange strictions // *Physical Review B*. 2010. Vol. 81. No. 10. P. 100411(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.100411.
216. Lorenz B., Litvinchuk A.P., Gospodinov M.M., Chu C.W. Field-induced reentrant novel phase and a ferroelectric-magnetic order coupling in HoMnO_3 // *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 92. No. 8. P. 087204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.087204.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных перечнем ВАК

- A1.** Galatova, A.O. Structure and magnetodielectric properties of the $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solutions in the range $x=0-0.15$ / A.O. Galatova, **D.I. Rudsky**, D.V. Volkov, I.A. Verbenko, Yu. I. Yurasov, A.V. Nazarenko, Yu.V. Kabirov, K.P. Andryshin, I.N. Andryshina, L.A. Reznichenko, A.G. Rudskaya // *Applied Physics A*. – 2026. – V. 132. – P. 261(13).
- A2. Рудский Д.И.** Особенности структур и магнитные свойства нестехиометрических твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ / Д.И. Рудский, И.А. Вербенко, А.О. Галатова, С.П. Кубрин, А.В. Новиковский, А.В. Назаренко, Ю.В. Кабиров, А.Р. Лебединская, А.Г.

Рудская // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67. – Вып. 10. – С. 19033-10\912.

- A3.** Краснякова, И.О. Особенности структуры, микроструктуры, радиоизлучающих и радиопоглощающих свойств механоактивированной и немеханоактивированной керамики BiFeO_3 / И.О. Краснякова, Е.Н. Сидоренко, А.О. Галатова, **Д.И. Рудский**, Е.В. Глазунова, Ю.А. Куприна, А.В. Назаренко, Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 4. – С. 551-557.
- A4.** Sidorenko, E.N. Radio-absorbing properties of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) solid solutionsю / E.N. Sidorenko, A.G. Rudskaya, A.A. Babenko, I.I. Natkhin, A.O. Galatova, **D.I. Rudsky** // Ferroelectrics. – 2023. – V. 606. – I. 1. – P. 50-60.
- A5.** **Rudsky, D.I** Refinement of the nonstoichiometric coefficients x and y for the perovskite compounds $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y\text{O}_3$ / D.I. Rudsky, A.R. Lebedinskaya, I.A. Verbenko, A.A. Babenko, A.H. Sohiev, S.S. Veber, N.B. Kofanova, A.G. Rudskaya // Ferroelectrics. – 2022. – V. 590. – I. 1. – P. 167-179.
- A6.** Andryushin, K.P. Reasons for the high electrical conductivity of bismuth ferrite and ways to minimize it / K.P. Andryushin, V.P. Sakhnenko, A.V. Turik, L.A. Shilkina, A.A. Pavelko, S.I. Dudkina, A.G. Rudskaya, **D.I. Rudskiy**, I.A. Verbenko, S.V. Hasbulatov, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2021. – V. 11. – I. 3. – P. 1025.

Статьи, опубликованные в других рецензируемых журналах

- A7.** Sidorenko, E.N. Investigation of the microwave properties of the transparent piezoceramics PLZT / E.N. Sidorenko, A.G. Rudskaya, I.I. Natkhin, **D.I. Rudsky**, S.P. Shpanko. // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications: Proceedings of the International

Conference PHENMA 2021-2022. – Cham: Springer International Publishing, – 2023. – P. 189-196.

- A8.** Andryushin, K.P. Multicomponent complex oxide media – the basics of the functional materials for electronic engineering: the selection of the promising compositions for assessing the ferrohardness / K.P. Andryushin, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, **D.I. Rudskiy**, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, –2021. – V. 1942. – I. 1. – P. 012016.
- A9.** Рудский, Д.И. Кристаллические фазы твердых растворов ABO_3 - $LiNbO_3$ (ABO_3 - $BiFeO_3$, $LaMnO_3$ и $LaFeO_3$) / Д.И. Рудский, А.Р. Лебединская, Ю.В. Кабиров, Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская. // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2021. – Т. 5. – №. 47. – С. 90-94.
- A10.** Назаренко, А.В. Структурные характеристики и свойства системы $YCu_xMn_{1-x}O_3$ после механоактивации / А.В. Назаренко, А.Г. Рудская, А.В. Павленко, **Д.И. Рудский**, К.Г. Абдулвахидов // Наука Юга России. – 2020. – Т. 16. – № 4. – С. 3-8.
- A11.** Рудский, Д.И. Нестехиометрия твердых растворов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. / Д.И. Рудский, А.Р. Лебединская, Н.М. Тесленко, Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2019. – № 7 (25). – С. 100-106.

Статьи и тезисы, опубликованные в сборниках и трудах конференций

- A12.** Д.И. Рудский, Б.С. Половинкин, А.В. Назаренко, Ю.В. Кабиров, Рудская А.Г., М.Ф. Куприянов. Эффекты замещения ионов Мп в мультиферроике $YMnO_3$ Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Труды Пятого Международного междисциплинарного симпозиума. Вып. 5.: в 2 т. – Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ, 2016. – 2016. – Т. 2. – С. 153–157.

- A13.** С.С. Вебер, **Д.И. Рудский**, Н.М. Тесленко, Л.В. Назаренко, А.В. Назаренко, П.Ю.Тесленко, M.S. Shimanyanga, A. Surahman, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов. Твердые растворы на основе BiFeO_3 , YMnO_3 и LaMnO_3 (краткий обзор). Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2018»): Труды Седьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 20-24 сентября 2018. Изд-во: ЮФУ. Т. 1. С. 211-217.
- A14.** С.С. Вебер, **Д.И. Рудский**, И.А. Мелихова, Д.А. Сопин, Ю.А. Дьякова, А.А. Осташков, Е.В. Рогалева, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов. Фазовые переходы в твердых растворах $(1-x)\text{YMnO}_3 - x\text{LaMnO}_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.9$. Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2018»): Труды Седьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 20-24 сентября 2018. Изд-во: ЮФУ. Т. 1. С. 218-222.
- A15.** **Рудский Д.И.**, Лебединская А.Р., Антипов С.Н., С.С. Вебер, Стрыгин А.В., Кофанова Н.Б., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф. Особенности структур твёрдых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaMnO}_3$. Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2019»). Труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону, 25–27 сентября 2019 г.) : в 2 т. / Южный федеральный университет ; [редкол.: Резниченко Л. А. и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета. 2019. – Т. 2. – С. 140-143.
- A16.** **Д.И. Рудский**, А.Г. Рудская, К.Г. Абдулвахидов, А.В. Назаренко. Влияние механоактивации на структурное состояние твердых

растворов $YCu_xMn_{1-x}O_3$. Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : сборник трудов Девятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону, 28–30 декабря 2020 г.) : в 2 т. / Южный федеральный университет ; [редкол.: Л.А. Резниченко и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство ЮФУ. – 2020. – Т.2. – С. 72-73.

A17. Рудский Д.И., Лебединская А.Р., Вебер С.С., Сурахман А., Шиманьянга М.Ш., Кофанова Н.Б., Рудская А.Г. Особенности сверхструктур в Mn–содержащих перовскитах. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития). Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума». Ростов-на-Дону, 2021. С. 113-118.

A18. Назаренко А.В., Рудская А.Г., Павленко А.В., Рудский Д.И., Абдулвахидов К.Г. Микроструктура и свойства мультиферроика $YMnO_3$ с малыми добавками меди при разных условиях синтеза. Труды Южного научного центра Российской академии наук. – 2021. – Т. 9. – С. 21-28. (РИНЦ)

A19. Рудский Д.И., Сидоренко Е.Н., Кожура Д.А., Ханов Д., Кабиров Ю.В., Вербенко И.А., Рудская А.Г. Радиопоглощающие и радиоизлучающие свойства нестехиометрического феррита висмута. В сборнике: Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития). Труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т.. 2023. С. 110-113.

A20. Рудский Д.И., Вербенко И.А., Белокобыльский М.В., Галатова А.О., Царик М.А., Лебединская А.Р., Рудская А.Г. Определение валентного состояния ионов марганца в нестехиометрическом

манганите лантана. В сборнике: Научный потенциал молодежи и технический прогресс. Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 2024. С. 75-77.

A21. Рудский Д.И., Назаренко А.В., Ханов Д., Кабиров Ю.В., Вербенко И.А., Рудская А.Г. Структура и микроструктура нестехиометрического $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с $0 \leq x \leq 0.20$. В сборнике: Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) ("LFPM-2024"). Труды Тринадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т.. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2024. С. 190-196.

A22. Рудский Д.И., Царик М.А., Белокобыльский М.В., Галатова А.О., Лебединская А.Р., Вербенко И.А., Рудская А.Г. Оптимизация расчета нестехиометрических коэффициентов y и x для сложных оксидов со структурой перовскита $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$. В сборнике: Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) ("LFPM-2024"). Труды Тринадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т.. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2024. С. 183-189.

A23. Рудский Д.И., Вербенко И.А., Белокобыльский М.В., Галатова А.О., Лебединская А.Р., Кофанова Н.Б., Рудская А.Г. Определение валентного состояния ионов марганца в нестехиометрическом $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_{3-z}$. В сборнике: Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) ("LFPM-2024"). Труды Тринадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т.. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2024. С. 180-182.

A24. Кожура Д.А., Сидоренко Е.Н., **Рудский Д.И.**, Галатова А.О., Ханов Д., Кабиров Ю.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Кофанова Н.Б., Рудская А.Г. Особенности структуры нестехиометрического феррита висмута. В сборнике: Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития). Труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т.. 2023. С. 255-261.